

Schwefelanaloga des Quadratsäuredianions

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Pharmazie
und Lebensmittelchemie der
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Klaus-Peter Mann
aus Dortmund-Hörde

Marburg/Lahn 1977

Schwefelanaloga des Quadratsäuredianions

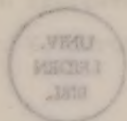
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereiches Pharmazie

und Lebensmittelchemie der

Philipps-Universität Marburg



vorgelegt von
Klaus-Peter Mann
aus Dortmund-Hörde

Marburg/Lahn 1977



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 26.10.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.1977

Berichterstatter: Professor Dr. G. Seitz

Mitberichterstatter: Professor Dr. K. Hartke

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1973 bis Dezember 1976 am Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. G. Seitz.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie die zahlreichen Diskussionen über Fragen, die sie aufwarf, danke ich Herrn Professor Seitz sehr herzlich.

Ebenfalls danke ich den Direktoren des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, Herrn Professor Dr. Dr. h.c. H. Böhme und Herrn Professor Dr. K. Hartke, für die Förderung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für Sachbeihilfen, den Chemischen Werken Hüls für Chemikalienspenden.

1.	Einleitung	1
2.	Die Entstehung der Kunst	2
3.	Die Entwicklung der Kunst	3
4.	Die Kunst der Gegenwart	4
5.	Die Kunst der Zukunft	5
6.	Die Kunst der Vergangenheit	6
7.	Die Kunst der Gegenwart	7
8.	Die Kunst der Zukunft	8
9.	Die Kunst der Vergangenheit	9
10.	Die Kunst der Gegenwart	10
11.	Die Kunst der Zukunft	11
12.	Die Kunst der Vergangenheit	12
13.	Die Kunst der Gegenwart	13
14.	Die Kunst der Zukunft	14
15.	Die Kunst der Vergangenheit	15
16.	Die Kunst der Gegenwart	16
17.	Die Kunst der Zukunft	17
18.	Die Kunst der Vergangenheit	18
19.	Die Kunst der Gegenwart	19
20.	Die Kunst der Zukunft	20
21.	Die Kunst der Vergangenheit	21
22.	Die Kunst der Gegenwart	22
23.	Die Kunst der Zukunft	23
24.	Die Kunst der Vergangenheit	24
25.	Die Kunst der Gegenwart	25
26.	Die Kunst der Zukunft	26
27.	Die Kunst der Vergangenheit	27
28.	Die Kunst der Gegenwart	28
29.	Die Kunst der Zukunft	29
30.	Die Kunst der Vergangenheit	30
31.	Die Kunst der Gegenwart	31
32.	Die Kunst der Zukunft	32
33.	Die Kunst der Vergangenheit	33
34.	Die Kunst der Gegenwart	34
35.	Die Kunst der Zukunft	35
36.	Die Kunst der Vergangenheit	36
37.	Die Kunst der Gegenwart	37
38.	Die Kunst der Zukunft	38
39.	Die Kunst der Vergangenheit	39
40.	Die Kunst der Gegenwart	40
41.	Die Kunst der Zukunft	41
42.	Die Kunst der Vergangenheit	42
43.	Die Kunst der Gegenwart	43
44.	Die Kunst der Zukunft	44
45.	Die Kunst der Vergangenheit	45
46.	Die Kunst der Gegenwart	46
47.	Die Kunst der Zukunft	47
48.	Die Kunst der Vergangenheit	48
49.	Die Kunst der Gegenwart	49
50.	Die Kunst der Zukunft	50
51.	Die Kunst der Vergangenheit	51
52.	Die Kunst der Gegenwart	52
53.	Die Kunst der Zukunft	53
54.	Die Kunst der Vergangenheit	54
55.	Die Kunst der Gegenwart	55
56.	Die Kunst der Zukunft	56
57.	Die Kunst der Vergangenheit	57
58.	Die Kunst der Gegenwart	58
59.	Die Kunst der Zukunft	59
60.	Die Kunst der Vergangenheit	60
61.	Die Kunst der Gegenwart	61
62.	Die Kunst der Zukunft	62
63.	Die Kunst der Vergangenheit	63
64.	Die Kunst der Gegenwart	64
65.	Die Kunst der Zukunft	65
66.	Die Kunst der Vergangenheit	66
67.	Die Kunst der Gegenwart	67
68.	Die Kunst der Zukunft	68
69.	Die Kunst der Vergangenheit	69
70.	Die Kunst der Gegenwart	70
71.	Die Kunst der Zukunft	71
72.	Die Kunst der Vergangenheit	72
73.	Die Kunst der Gegenwart	73
74.	Die Kunst der Zukunft	74
75.	Die Kunst der Vergangenheit	75
76.	Die Kunst der Gegenwart	76
77.	Die Kunst der Zukunft	77
78.	Die Kunst der Vergangenheit	78
79.	Die Kunst der Gegenwart	79
80.	Die Kunst der Zukunft	80
81.	Die Kunst der Vergangenheit	81
82.	Die Kunst der Gegenwart	82
83.	Die Kunst der Zukunft	83
84.	Die Kunst der Vergangenheit	84
85.	Die Kunst der Gegenwart	85
86.	Die Kunst der Zukunft	86
87.	Die Kunst der Vergangenheit	87
88.	Die Kunst der Gegenwart	88
89.	Die Kunst der Zukunft	89
90.	Die Kunst der Vergangenheit	90
91.	Die Kunst der Gegenwart	91
92.	Die Kunst der Zukunft	92
93.	Die Kunst der Vergangenheit	93
94.	Die Kunst der Gegenwart	94
95.	Die Kunst der Zukunft	95
96.	Die Kunst der Vergangenheit	96
97.	Die Kunst der Gegenwart	97
98.	Die Kunst der Zukunft	98
99.	Die Kunst der Vergangenheit	99
100.	Die Kunst der Gegenwart	100

Meiner Frau gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A.	<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	5
3.	Mono- und Dithio-quadratsäure-bisamide	7
3.1.	Synthese von Mono- und 1,2-Dithio-QS-bisamiden	9
3.2.	Synthese von 1,3-Dithio-QS-bisamiden	26
4.	Synthesen von Varianten des Moniliformins, dem Kaliumsalz der Semiquadratsäure	38
4.1.	Additions-Eliminierungs-Reaktionen an 1,2- und 1,3-Dithio-QS-bisamiden mit Wasser und Schwefelwasserstoff/Triethylamin als Nucleophilen	38
4.2.	Malondinitril/Triethylamin als Nucleophil	44
5.	Umsetzungen von 1,3- und 1,2-Dithio-QS-bisamiden mit Aminen als Nucleophilen	47
5.1.	Additions-Eliminierungs-Reaktionen an 1,3-Dithio-QS-bisamiden	47
5.2.	Nucleophil-katalysierte Umlagerungsreaktionen von 1,2-Dithio-QS-bisamiden	50
6.	Synthesen gemischter „ Oxo-thioxo-kohlenstoffe " der Quadrat- und Krokonsäure	54
6.1.	1,2-Dithioquadrat und seine chemische und spektroskopische Charakterisierung	55

	Seite
6.2. 1,3-Dithio- und 1,2,3-Trithioquadrat	61
6.3. Synthese eines gemischten „Oxo-thioxo- kohlenstoffs“ der Krokonsäure	68
7.0. Synthese und Struktur des Schwefelana- logons des QS-dianions	73
7.1. Chemische Eigenschaften von $K_2(C_4S_4) \cdot H_2O$	83
Zusammenfassung	94
Literaturverzeichnis	142

B. Experimenteller Teil

	Seite
Allgemeine Bemerkungen	99
3,4-Bis(dimethylamino)-2-thioxo-cyclobutenon <u>14a</u>	101
3,4-Bis(amino)-cyclobuten-1,2-dithion <u>16a-h</u> , allgemeine Vorschrift	102
3,4-Bis(dimethylamino)-cyclobuten-1,2-dithion <u>16a</u>	102
3,4-Bis(4-morpholino)-cyclobuten-1,2-dithion <u>16b</u>	103
3,4-Bis(piperidino)-cyclobuten-1,2-dithion <u>16c</u>	104
3,4-Bis(pyrrolidino)-cyclobuten-1,2-dithion <u>16d</u>	105
3,4-Bis(butylamino)-cyclobuten-1,2-dithion <u>16e</u>	105
3,4-Bis(tert-butylamino)-cyclobuten-1,2-di- thion <u>16f</u>	106
3,4-Bis(benzylamino)-cyclobuten-1,2-dithion <u>16g</u>	107
3-Piperidino-4-pyrrolidino-cyclobuten-1,2-di- thion <u>16h</u>	108
2,4-Bis(dimethylamino)-1-oxo-cyclobutenylium- 3-olat <u>13a</u>	109
2,4-Bis(dimethylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium- 3-thiolat <u>17a</u>	110
2,4-Bis(amino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3- thiolate <u>17b-d</u> , allgemeine Vorschrift	111
2,4-Bis(4-morpholino)-1-thioxo-cyclobutenylium- 3-thiolat <u>17b</u>	112
2,4-Bis(piperidino)-1-thioxo-cyclobutenylium- 3-thiolat <u>17c</u>	113
2,4-Bis(pyrrolidino)-1-thioxo-cyclobutenylium- 3-thiolat <u>17d</u>	113

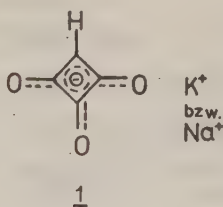
2,4-Bis(methylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat <u>17e</u>	114
2,4-Bis(amino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolate <u>17f-g</u> , allgemeine Arbeitsvorschrift	115
2,4-Bis(butylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat <u>17f</u>	115
2,4-Bis(benzylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat <u>17g</u>	116
Dimethylammonium-4-dimethylamino-1-oxo-2-thioxo-cyclobuten-3-thiolat <u>32</u>	117
Dimethylammonium-4-dimethylamino-1,2-dioxo-cyclobuten-3-thiolat <u>34a</u>	118
Kalium-4-dimethylamino-1,2-dioxo-cyclobuten-3-thiolat <u>34b</u>	119
Dimethylammonium-4-dimethylamino-1,2-dithioxo-cyclobuten-3-thiolat <u>35</u>	120
Triethylammonium-3-dimethylamino-1-oxo-2-thioxo-cyclobuten-4-thiolat <u>33</u>	121
Dimethylammonium-4-dicyanomethyliden-3-dimethylamino-1-thioxo-cyclobuten-2-thiolat <u>38</u>	123
4-Dicyanomethyliden-3-dimethylamino-2-methylthio-cyclobuten-1-thion <u>39a</u>	124
Dikalium-1,2-dithioquadrat-at-monohydrat <u>46</u>	125
1,4-Dithiino [2,3-b : 5,6-b'] bis-cyclobutandion <u>53a</u>	126
Dikalium-1,3-dithioquadrat-at-monohydrat <u>47a</u>	127
Dianilinium-1,3-dithioquadrat-at <u>47b</u>	128

Dikalium-1,2,3-trithioquadrat-mono-hydrat <u>49a</u>	129
Dianilinium-1,2,3-trithioquadrat <u>49b</u>	130
Dinatrium-4,5-disulfido-cyclopenten-1,2,3-trion-tri-hydrat <u>58</u>	130
4,5-Dimethylmercapto-4-cyclopenten-1,2,3-trion <u>59</u>	131
4,5-Dimethylmercapto-4-cyclopenten-1,3-dion <u>60</u>	133
1,1'-Bi(3,3', 4,4'-tetramethylmercapto-2,2', 5,5'-tetraoxo)-cyclopentenyliden <u>61</u>	134
Dikalium-tetrathioquadrat-mono-hydrat <u>50a</u>	135
Dianilinium-tetrathioquadrat <u>50b</u>	136
1,2,3,4-Tetrahydrazono-cyclobutane <u>67-69</u> , allgemeine Arbeitsvorschrift	137
1,2,3,4-Tetrahydrazono-cyclobutan <u>67</u>	138
1,2,3,4-Tetra(methylhydrazono)-cyclobutan <u>68</u>	139
1,2,3,4-Tetra(phenylhydrazono)-cyclobutan <u>69</u>	140
Cyclobuta [1,2-c : 3,4-c'] bi(1,2,4,5-tetraaza-2,4-dimethyl)-cycloheptadien <u>71</u>	141

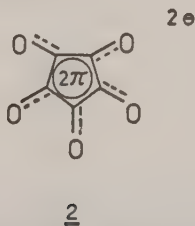
Theoretischer Teil

1. Einleitung

Seit der Entdeckung, daß Alkalisalze der Semiquadrat-säure 1 als Mycotoxine ¹⁻⁶⁾ in der Natur vorkommen und bemerkenswerte physiologische und pharmakologisch-toxikologische Eigenschaften besitzen, ist das Interesse an Oxokohlenstoffen und deren Derivaten als potentielle Wirkstoffe gestiegen, nachdem diese neuartige Substanzklasse bisher mehr aus theoretisch-chemischer Sicht faszinierte.



Die Chemie der Oxokohlenstoffe ist etwa 150 Jahre alt und begann mit der Synthese des Krokonat-dianions 2, das Gmelin im Jahre 1825 als Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von Kohlenstoff mit Kaliumhydroxid isolierte ⁷⁾.



Heute weiß man, daß das Krokonat-dianion nur ein Beispiel einer von West ⁸⁻¹⁰⁾ kreierte neuen Serie nichtbenzoider Aromaten darstellt.

Die homologe Reihe läßt sich durch die cyclische Formel 3 (siehe Abb. 1) allgemein charakterisieren, in der n variabel ist.

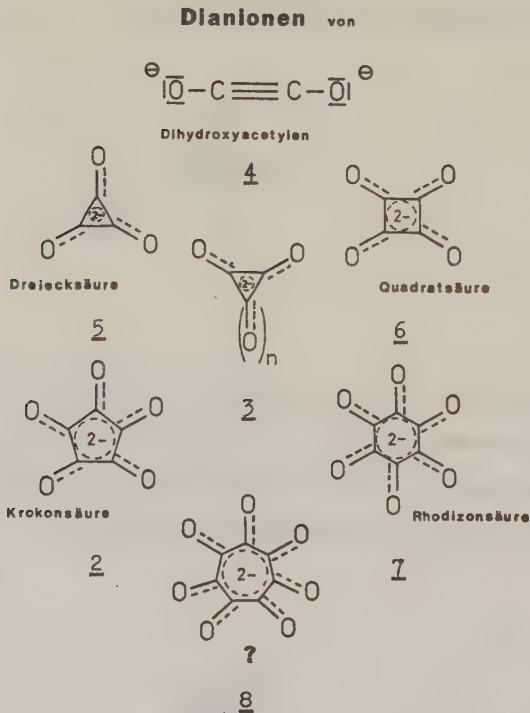
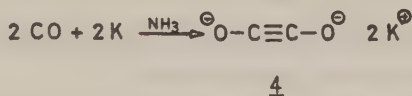
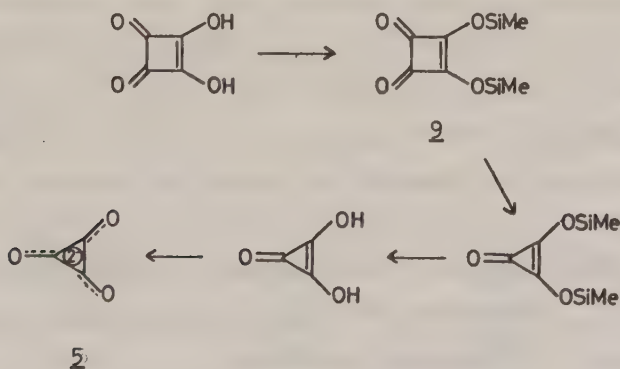


Abb. 1: Homologe Reihe der Oxokohlenstoffe

Eingeleitet wird die Reihe durch das Dianion des nichtcyclischen Dihydroxiacetylen 4 mit $n=0$. Es kann aus Kohlenmonoxid und metallischem Kalium in flüssigem Ammoniak leicht hergestellt werden ¹¹⁻¹³).



Mit $n=1$ resultiert das Dianion der Dreiecksäure 5, das kürzlich von West und Eggerding auf elegante Weise via CO-Eliminierung aus Quadratsäure-bis(trimethylsilylester) 9 nach anschließender Solvolyse hergestellt werden konnte ¹⁴).



Es folgen das vor etwa 20 Jahren von Cohen, Lacher und Park ¹⁵) entdeckte Dianion der Quadratsäure 6 sowie die

klassischen Dianionen der Krokon- und Rhodizonsäure 2 bzw. 7. Das in Abbildung 1 aufgezeigte Dianion der Siebenecksäure 8 konnte bisher nicht dargestellt werden.

Man erkennt, daß die Anfangsglieder ihre Namen der reizvollen Geometrie verdanken, die höhergliedrigen mit $n=3$ oder 4 bestechen durch ihre intensive Farbe, so daß griechische Namen für gelb -κρόκος- bzw. rosenrot -ροδοίσειν- bei der Namensgebung Pate standen.

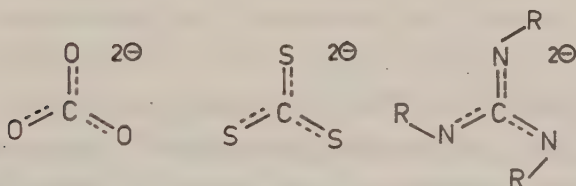
1958 erkannte der japanische Student Yamada ¹⁶⁾, daß das Krokonat-dianion 2 eine delokalisierte Struktur besitzt und gab damit den Anstoß zur Entdeckung dieser neuen Serie, die von West ⁸⁻¹⁰⁾ als „ Oxocarbons “, zu deutsch „ Oxokohlenstoffe “, bezeichnet wurde.

Voraussetzung für eine völlig delokalisierte Struktur war die hohe Symmetrie und der planare Bau, Eigenschaften, die insbesondere im Arbeitskreis von West aus spektroskopischen Daten und Röntgenstrukturanalysen festgestellt wurden.

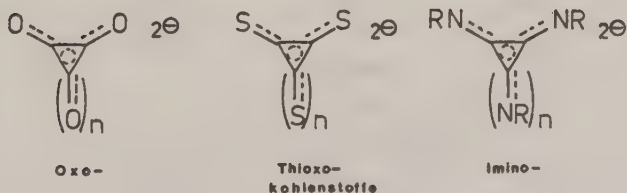
Man fand, daß in „ Oxokohlenstoffen “ alle C-C- und C-O-Bindungslängen jeweils gleich lang sind, ein Phänomen, das vom Prototyp der Aromaten, dem Benzol, her geläufig ist, dessen C-C- bzw. C-H-Bindungen ebenfalls gleich große Bindungslängen besitzen. Somit erscheint es plausibel, wenn West die „ Oxokohlenstoffe “ als eine neue Klasse „ aromatischer “ Verbindungen bezeichnet.

2. Problemstellung

Die ungewöhnliche Elektronenstruktur der „ Oxokohlenstoffe “ regt natürlich dazu an, die Sauerstoffatome durch andere Heteroatome zu ersetzen, wie es beispielsweise in der Kohlensäurereihe möglich ist. Hier sind, wie im Formelschema veranschaulicht, neben dem Carbonat-dianion das Schwefel- und Stickstoffanalogon lange bekannte Verbindungen.



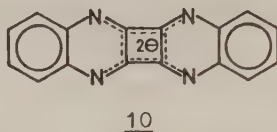
In der Reihe der Oxokohlenstoffe käme man analog zu Thio-oxo- bzw. Iminokohlenstoffen der allgemeinen Formel $[\text{C}_n\text{S}_n]^{2-}$ bzw. $[\text{C}_n(\text{NR})_n]^{2-}$.



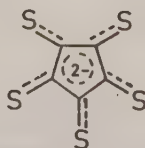
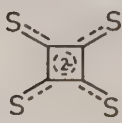
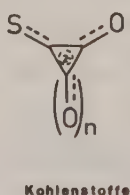
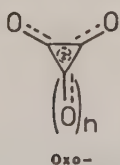
Die Frage ist, ob vergleichbare planare und symmetrisch

delokalisierte π -Systeme resultieren.

Hünig und Pütter eröffneten kürzlich die Reihe der aromatischen „ Iminokohlenstoffe “, indem sie mit dem zweifach annelierten, azaanalogen Quadratsäure-dianion 10 den ersten Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse vorstellten ¹⁷⁾.



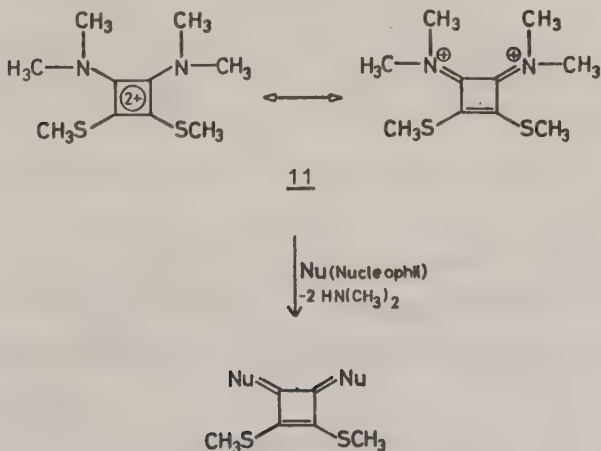
Uns interessierte die Frage, ob es möglich ist, in „ Oxo-kohlenstoffen “ die Sauerstoffatome partiell oder insgesamt durch Schwefel zu ersetzen, um zu den im folgenden dargestellten „ Thioxokohlenstoffen “ bzw. zu gemischten „ Oxo-thioxokohlenstoffen “ zu gelangen.

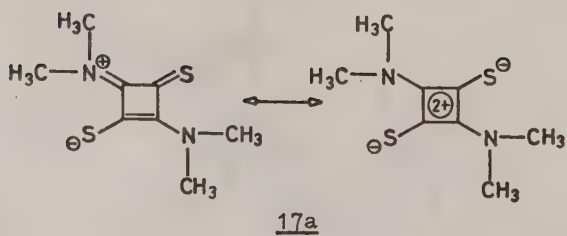
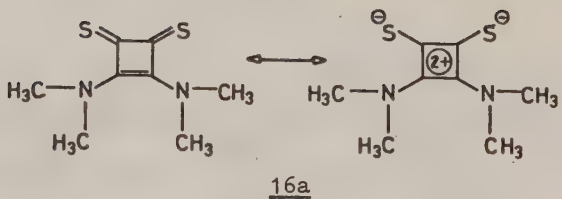
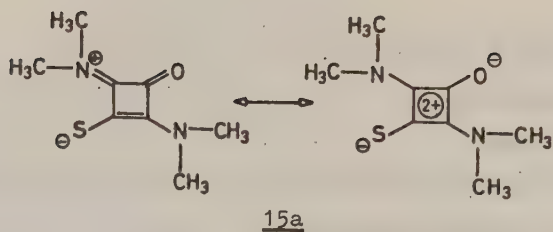
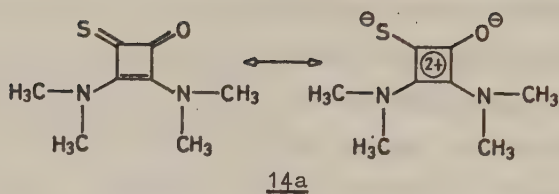


Meine spezielle Aufgabe sollte es sein, Wege zur Darstellung gemischter „Oxo-thioxokohlenstoffe“, vor allen Dingen aber des Schwefelanalogs des Quadratsäure-dianions, zu erarbeiten und deren chemische und spektroskopische Eigenschaften zu untersuchen. Daneben sollten synthetische Variationen des interessanten Wirkstoffs „Moniliformin“, dem Kaliumsalz der Semiquadratsäure, im Vordergrund stehen.

3. Mono- und Dithio-quadratsäure-bisamide

Ausgangspunkt der Überlegungen zur Synthese partiell durch Schwefelatome substituierter Quadrata war der Befund, daß in dem kürzlich dargestellten Cyclobutendiylum-dikation 11 nucleophile Reagenzien die Dimethylaminogruppen sehr glatt verdrängen können, während die substituierten Schwefelfunktionen im Molekül verbleiben ¹⁸⁾.





Es war naheliegend, dieses Reaktionsprinzip auf die bisher nicht untersuchten Thioquadratsäure-bisamide 14a, 15a, 16a und 17a zu übertragen, die in ihren dipolaren Grenzstrukturen, die am Grundzustand der Moleküle sicherlich einen hohen Anteil besitzen, dem oben erwähnten Dikation 11 in hohem Maße ähneln.

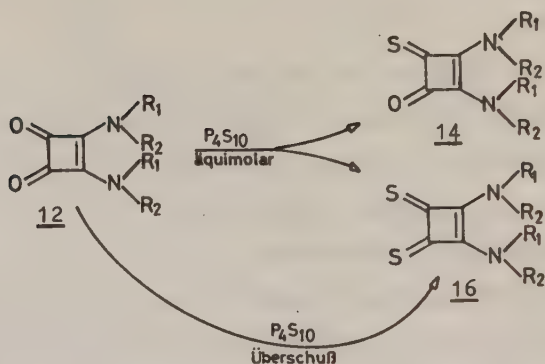
3.1. Synthese von Mono- und 1,2-Dithio-quadratsäure-bis- amiden

Mit der Synthese der im Formelbild auf Seite 8 dargestellten Mono- und Dithio-QS-bisamide sollte eine geeignete Ausgangsbasis zur Darstellung partiell durch Schwefelatome substituierter Quadratate gegeben sein.

Da sich Säureamide gleichermaßen wie Ketone mit der Phosphor-V-sulfid Methode auf glatte Art und Weise in entsprechende Thioverbindungen überführen lassen ¹⁹⁾, war es naheliegend, dieses klassische Reaktionsprinzip auch auf die von Maahs, Hegenberg ²⁰⁾, Cohen ²¹⁾, Gauger, Manecke ²²⁾ sowie Sprenger, Ziegenbein ²³⁾ und Roth ²⁴⁾ hergestellten QS-3,4- und -2,4-bisamide zu übertragen, die als gekreuzt vinyloge Carbonsäureamide aufzufassen sind. Maahs und Hegenberg ²⁰⁾ erwähnten in einer 1966 erschienenen Übersicht über QS-Derivate, daß QS-3,4-bis(cyclohexylamid) mit Phosphor-V-sulfid in das entsprechende Dithiobisamid überführt werden konnte, ohne jedoch nähere experimentelle Details anzugeben.

Wir stellten bei der Reaktion von QS-3,4-bis(dimethylamid) 12a

mit Phosphor-V-sulfid in Methylenchlorid als Lösungsmittel ²⁵⁾ fest, daß sich bei Anwendung äquimolarer Mengen Substrat und Reagenz ein Gemisch von Mono- und Dithio-bisamid bildet, wie im Formelschema angedeutet. Das anfallende Reaktionsprodukt konnte zwar durch präparative Schichtchromatographie in die Komponenten 14 und 16 aufgetrennt werden,

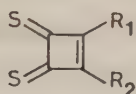


zu einer brauchbaren Synthesemethode für Monothio-QS-bisamide ließ sich dieser Weg jedoch nicht entwickeln, auch nicht bei Anwendung von Phosphor-V-sulfid im Überschuß.

Bei Einsatz von überschüssigem Phosphor-V-sulfid gelingt es jedoch, beide Sauerstoffatome in QS-3,4-bisamiden durch Schwefel zu substituieren und in guten Ausbeuten die in Tabelle 1 zusammengefaßten Dithio-QS-bisamide 16a-h in die Hand zu bekommen.

Die dargestellten Verbindungen 16a-h stellen zitronengelbe bis orangefarbene kristalline Verbindungen dar, die in

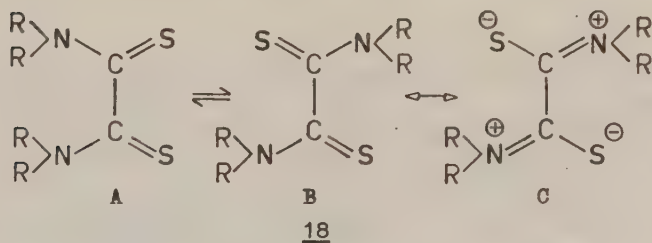
Tabelle 1: Nach der Phosphor-V-sulfid Methode dargestellte
1,2-Dithio-QS-bisamide 16a-h



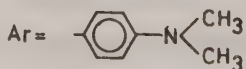
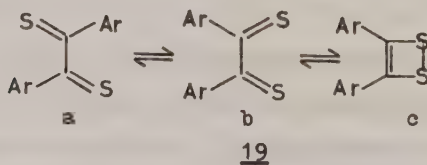
Verb.	R ₁	R ₂	Fp. [°C]	Ausb. [%]
16a	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	235 Zers.	70
b			240 Zers.	35
c			243 Zers.	72
d			249 Zers.	68
e	HN-(CH ₂) ₃ -CH ₃	HN-(CH ₂) ₃ -CH ₃	225 Zers.	76
f	HN-C(CH ₃) ₃	HN-C(CH ₃) ₃	345 Zers.	78
g	HN-CH ₂ -C ₆ H ₅	HN-CH ₂ -C ₆ H ₅	228 Zers.	81
h			229 Zers.	46

unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff schwerlöslich sind und aus Acetonitril oder Nitromethan umkristallisiert werden können. Ausreichende Löslichkeit für spektroskopische Untersuchungen findet man in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO.

Alle weisen relativ hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte auf, sind gegen Licht- und Lufteinfluß unempfindlich und gleichen in ihrer Stabilität offenbar den allerdings fast farblosen N,N,N',N'-Tetraalkyl-dithio-oxamiden 18 ²⁷⁾, deren Grundzustand wesentlich durch Grenzstruktur 18C in der s-trans

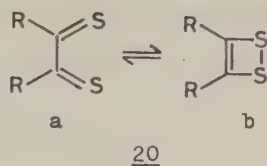


Konformation bestimmt wird. Trotzdem ist man zunächst von der ungewöhnlichen Stabilität der 1,2-Dithio-QS-bisamide überrascht. Sie besitzen nämlich eine α -Dithion-Funktion, deren Synthese seit mehr als 50 Jahren vergeblich angestrebt ²⁹⁾ und 1973 erstmals am Beispiel des 4,4'-Bis(dimethylamino)-dithio-benzils 19 ^{28,29)} realisiert wurde, wenn man von Dithion-oxalsäurederivaten absieht ^{27,30)}.

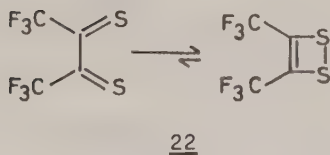
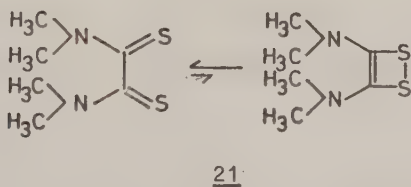


Interessant an dem als Phenyloges von 18 aufzufassenden 19 ist das zu beobachtende Gleichgewicht zwischen der α -Dithion-Form 19a mit der valenztautomeren Dithiet-Form 19c.

Man findet nämlich bei Raumtemperatur in Methylendichlorid ein Tautomerenverhältnis 19ab:19c = 6:1 ²⁸⁾. Qualitative LCAO-MO-Berechnungen ²⁶⁾ haben ergeben, daß in dem Gleichgewicht $20a \rightleftharpoons 20b$ Substituenten R mit Elektronendonatoreigenschaften die α -Dithionstruktur, Substituenten mit (-)-M- oder

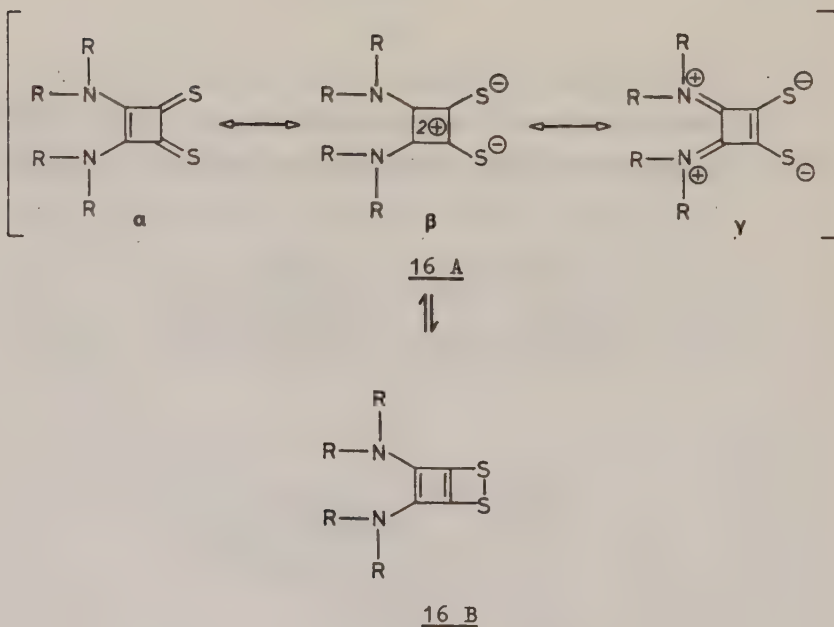


(-)-I-Effekt das cyclische Dithiet-Valenztautomere begünstigen. Folgerichtig liegt das Valenztautomerie-Gleichgewicht



beim Tetramethyldithiooxamid 21 ganz auf der Seite der ring-offenen Komponente, beim Bis(perfluoromethyl)-1,2-dithiet 22 dominiert das ringförmige Produkt ²⁶⁾. Unter diesen Prämissen sollte man für die als gekreuzt vinyloge Thioamide aufzufassenden 1,2-Dithio-QS-bisamide ein Reaktionsverhalten ähnlich dem des phenylogenen Systems 19 erwarten, wenn nicht andere Faktoren die Eigenschaften der Dithioamide 16 entscheidend mitbestimmen.

Vergleicht man die für 16 denkbaren Valenztautomeren A und B, so wird klar, daß A im Sinne der im Formelbild aufgeführten



Resonanzstrukturen α - γ besonders stabil sein sollte. Dies steht im Einklang mit Aussagen von Bock ³¹⁾, wonach Thio-carbonyle immer dann eine zur Isolierung ausreichende Stabilität erreichen, wenn an der C=S-Funktion starke, die $\overset{\oplus}{C}-\overset{\ominus}{S}$ -Grenzstruktur stabilisierende π -Donatoren gebunden sind, oder wenn die positive Ladung am Kohlenstoff delokalisiert werden kann.

Das Valenztautomere 16B ist vergleichsweise zu 16A einmal durch die zu erwartende hohe Ringspannung, daneben aber entscheidend durch eine Cyclobutadienstruktur destabilisiert und deswegen aus energetischen Gründen am Gleichgewicht nicht nachweisbar beteiligt.

Die relativ hohen Schmelzpunkte der 1,2-Dithio-QS-bisamide und die geringe Löslichkeit in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln machen plausibel, daß die polare Grenzstruktur γ für den Grenzzustand bestimmend sein sollte und die Verbindung 16 am besten repräsentiert. Diese Annahme findet eine Stütze in den IR-Daten. Für alle 1,2-Dithio-QS-bisamide findet man nämlich als Charakteristikum zwei sehr intensive Banden um 1690 und 1560 cm^{-1} , die man - bei aller gebotenen Vorsicht - einer antisymmetrischen und symmetrischen $\nu_{C=N}$ -Valenzschwingung zuordnen kann. Beide Banden finden sich auch im Raman-Spektrum; die relativen Intensitäten sind jedoch umgekehrt, insbesondere die 1690 cm^{-1} -Absorption ist im Ramanspektrum sehr schwach. Das stützt die Annahme, daß das Bandenpaar 1690/1560 cm^{-1} auf die antisymmetrische und symmetrische C=N-Schwingung der Gruppe $\text{Me}_2\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{NMe}_2$ zurückzuführen ist;

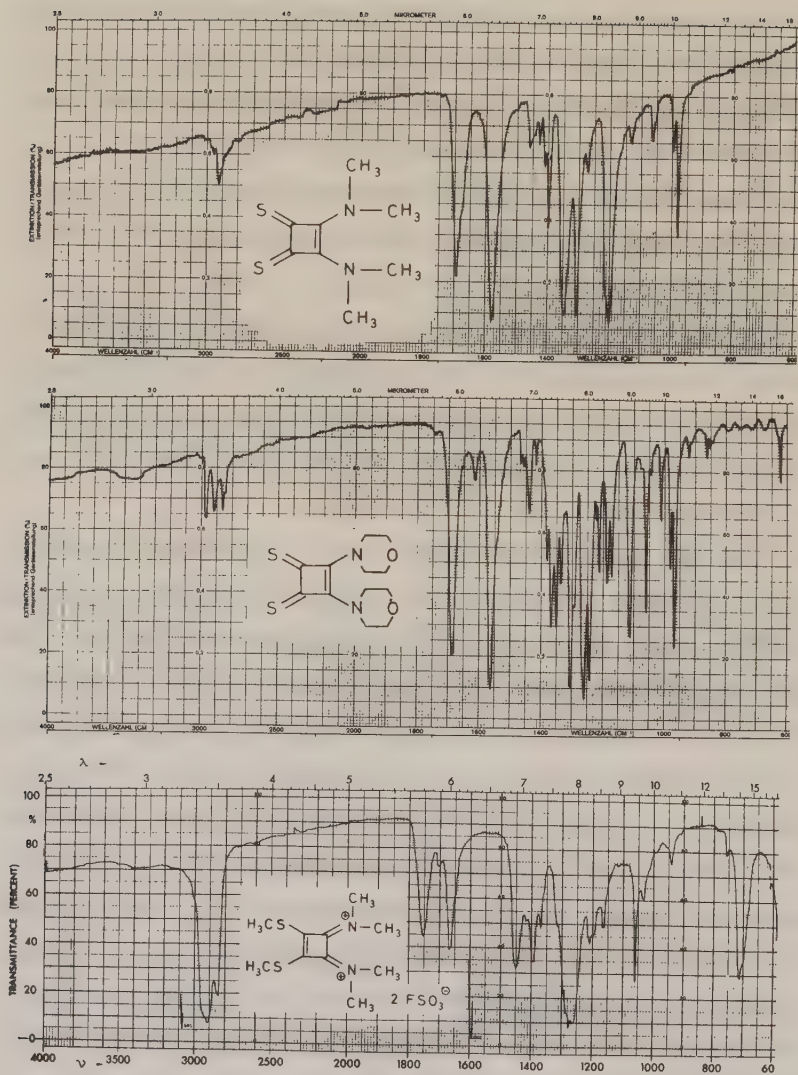


Abb. 2: IR-Spektren (KBr) von 16a (oben), 16b (mitte) und 11 (Nujol)(unten)

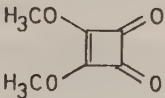
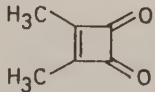
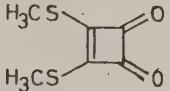
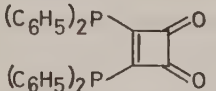
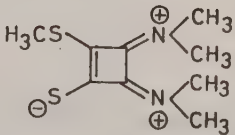
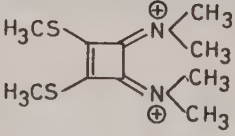
für eine antisymmetrische Valenzschwingung erwartet man im Ramanspektrum eine nur schwache Absorption, wie das Experiment bestätigt ⁺). Zudem gründet sich die Zuordnung auf den Befund, daß für alle QS-Derivate gleicher Symmetrie wie etwa 23, 24, 25 oder 26 jeweils eine antisymmetrische und eine symmetrische $\nu_{C=N}$ -Absorption registriert wird, vor allem aber, daß man in den an einem oder beiden Schwefelatomen alkylierten Kationen 27 bzw. 11 einen gleichartigen Spektrenhabitus einerseits wie in 23-26, andererseits aber auch wie in 16 feststellen kann. (siehe Tab. 2)

Übereinstimmend für alle aufgeführten Verbindungen findet man nämlich im Bereich zwischen $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ jeweils eine in der Intensität etwas schwächere Bande bei höheren Wellenzahlen und eine um etwa 100 cm^{-1} bathochrom verschobene stärkere Absorption, wie aus den abgebildeten Spektren von 16a, 16b und 11 hervorgeht. (siehe Abb. 2)

Die successive Verschiebung der Bandenlage zu höheren Wellenzahlen mit der Erhöhung der Zahl positiver Ladungen im Vergleich der Absorptionen von 16 mit 27 und 11 wird verständlich durch die zwangsläufig höhere C=N-Bindungsord-

⁺ Herrn Doz. Dr. J. Voß, Universität Hamburg, danken wir für wichtige Hinweise und die Aufnahme und Interpretation des Ramanspektrums von 16a.

Tabelle 2: Asymmetrische und symmetrische $\nu_{C=O}$ bzw. $\nu_{C=N}$ -
Valenzschwingungsbanden in Quadratsäurederivaten

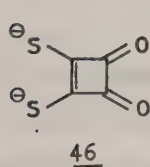
Verbindung	$\nu_{C=O} [cm^{-1}]$ asym.	$\nu_{C=O} [cm^{-1}]$ sym.	Lit.
<u>23</u> 	1802	1724	32
<u>24</u> 	1785	1740	32
<u>25</u> 	1770	1747	18
<u>26</u> 	1770	1760	33
	$\nu_{C=N} [cm^{-1}]$ asym.	$\nu_{C=N} [cm^{-1}]$ sym.	
<u>27</u> 	1722	1620	25
<u>11</u> 	1758	1675	25

nung in den kationischen Verbindungen ⁺).

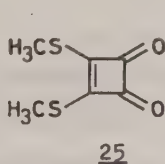
Ungewöhnlich ist dann, daß die in anderen QS-Derivaten registrierte $\nu_{C=O}$ -Absorption ³²⁾ fehlt. Dieses Phänomen tritt nach Angaben von Becher ³³⁾ und West ³⁴⁾ jedoch immer dann auf, wenn Elemente der dritten Periode wie Schwefel oder Phosphor als Substituenten am Cyclobutensystem gebunden sind.

Die IR-spektroskopische Bestimmung der „Thiocarbonyl“-Frequenz in den als gekreuzt vinyloge Dithio-bisamide anzusehenden Verbindungen 16 bereitet, wie es bei Verbindungen mit C=S-Funktionen nicht ungewöhnlich ist, Schwierigkeiten, weil sie in dem ohnehin schon bandenreichen Spektralbereich zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} zu erwarten

+) Einen analogen Effekt beobachtet man beim Vergleich von 46 und 25, wo mit Verlust der negativen Ladung eine gleichartige hypsochrome Verschiebung, hier der asymmetrischen und symmetrischen $\nu_{C=O}$ -Valenzschwingungsbande, einhergeht.

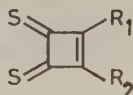


$$\begin{aligned} \nu_{C=O}, \text{asym.} \\ &= 1695 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C=O}, \text{sym.} \\ &= 1618 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \nu_{C=O}, \text{asym.} \\ &= 1750 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C=O}, \text{sym.} \\ &= 1730 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle 3: Charakteristische $\nu_{C=N}$ -Valenzschwingungen
in 16a-h



Verbg.	R ₁	R ₂	$\nu_{C=N}$ asym [cm ⁻¹]	$\nu_{C=N}$ sym [cm ⁻¹]
16a	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	1695	1580
b			1685	1564
c			1682	1567
d			1688	1545
e	HN-(CH ₂) ₃ -CH ₃	HN-(CH ₂) ₃ -CH ₃	1724	1605
f	HN-C(CH ₃) ₃	HN-C(CH ₃) ₃	1682	1551
g	HN-CH ₂ -C ₆ H ₅	HN-CH ₂ -C ₆ H ₅	1708	1586
h			1682	1550

sind 35a-g) und die Variation der Kraftkonstanten unter dem Einfluß verschiedener Nachbaratome recht vielfältig ist. Deswegen wurde auf eine Zuordnung der $\nu_{C=S}$ -Frequenz vorerst verzichtet.

Elektronenspektren:

Thioketone zeichnen sich normalerweise durch drei charakteristische Absorptionen im sichtbaren und UV-Bereich aus, die nach R.Mayer auf Grund von Intensitäten und Lösungsmitte labhängigkeit drei unterscheidbaren Bandentypen zugeordnet werden können ³⁶⁾. Eine intensitätsschwache Bande im sichtbaren Bereich um 500 nm wird dem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet, während die sehr starke Bande um 240 nm aus dem erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, die Schulter bei 215 nm aus dem ebenfalls erlaubten $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang resultiert ³⁶⁾. Vergleichsweise dazu findet man im Dithiooxamid den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nahezu unverändert bei $\lambda_{\max} = 483 \text{ nm}$ ($\epsilon = 22$), den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang jedoch bathochrom verschoben nach 312 nm ($\epsilon = 11200$) (Lösungsmittel ist Ethanol) ³⁷⁾. Sterische Effekte sollen nach Sandström dafür verantwortlich sein, daß im Tetramethyldithiooxamid beide Banden zu kürzeren Wellenlängen verschoben werden: $\lambda_{\max} = 345 \text{ nm}$ ($\epsilon = 500$, $n \rightarrow \pi^*$), 272 nm ($\epsilon = 19300$, $\pi \rightarrow \pi^*$) (Lösungsmittel CH_2Cl_2).

Eine Doppelbindung in Konjugation zur Thiocarbonylfunktion bewirkt erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung der wesentlichen Banden, wie z.B. für 28 angegeben ³⁵⁾. Das gleiche Phänomen beobachtet man auch für das vinyloge Thioamid 29 ³⁸⁾, für das die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande vergleichsweise zum Dithiooxamid 29a hypsochrom, die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande aber bathochrom verschoben auftritt.

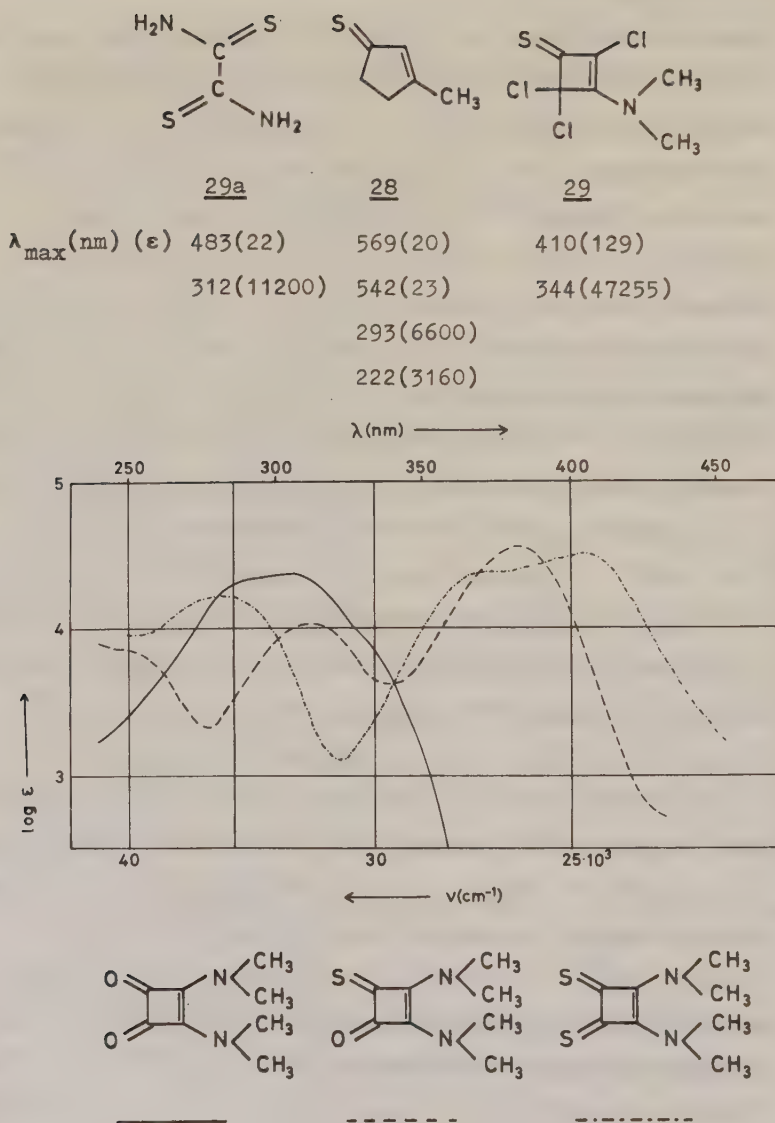


Abb.3: Elektronenspektren von 12a, 14a und 16a, gemessen in Methylendichlorid

In den Elektronenspektren der als gekreuzt vinyloge Dithio-bisamide aufzufassenden Verbindungen 16 findet man zwei charakteristische Absorptionen, im UV-Bereich um 290 nm und im sichtbaren Bereich kurz oberhalb 400 nm, die von einem als Schulter erkennbaren Maximum um 370 nm begleitet sind. Für die längstwellige Absorption ist wegen der relativ hohen Intensität sehr wahrscheinlich der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang verantwortlich, während die Absorptionsbande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs oberhalb 450 nm nicht auszumachen ist. Möglicherweise ist er unter der breiten Bande um 400 nm verborgen und für die um 370 nm auftretende Schulter verantwortlich.

In Abb. 3 sind zum Vergleich die Spektren von QS-bis(dimethylamid) 12a und von Monothio-QS-bis(dimethylamid) 14a neben dem von 16a abgebildet. Man erkennt, wie der schrittweise Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel zur erwarteten bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorption führt, die schließlich bis in den sichtbaren Bereich hineinreicht und für die gelbe Farbe von 14a und 16a verantwortlich ist.

Massenspektren:

1,2-Dithio-QS-bisamide zeigen in ihren Massenspektren ganz charakteristische Fragmentierungsmuster. Neben dem stets intensiven Molpeak findet man eine Reihe typischer Bruchstücke, die am Beispiel 16a durch Vergleich mit den

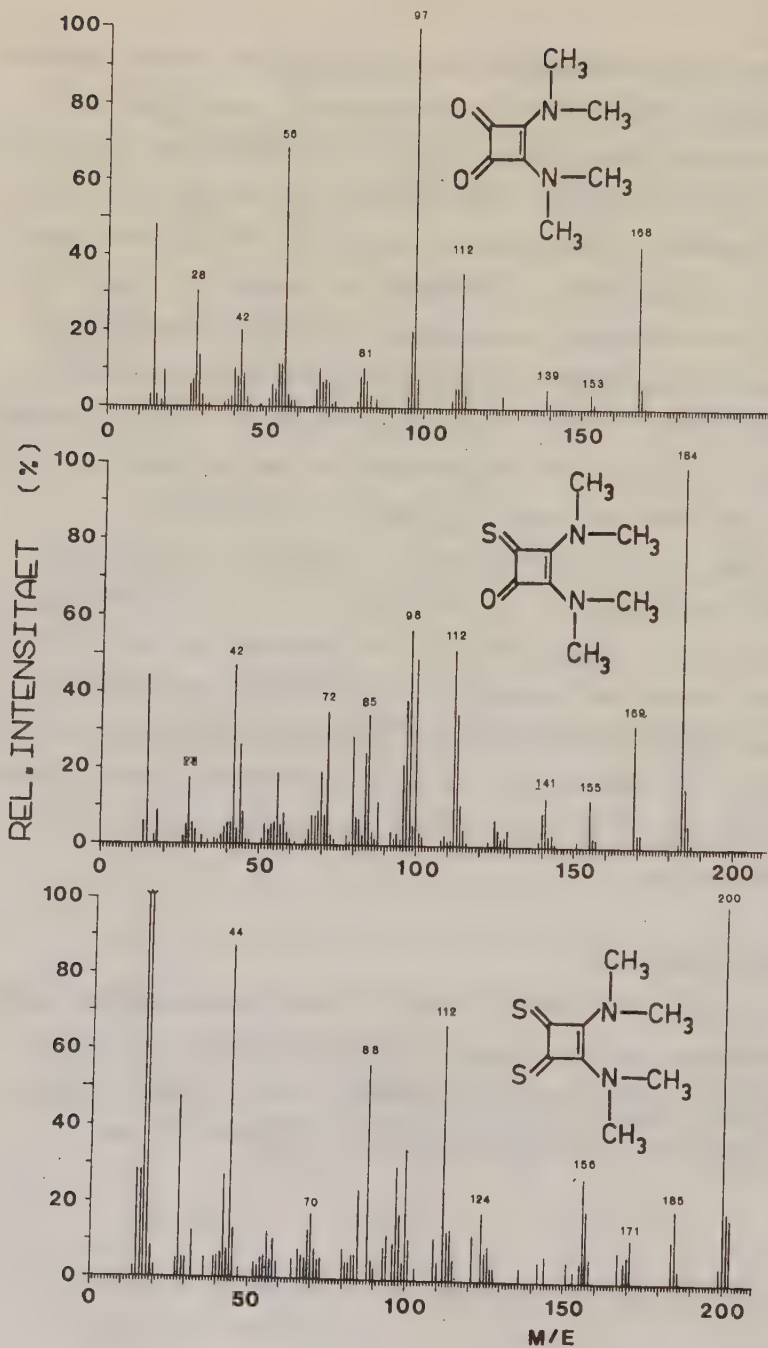
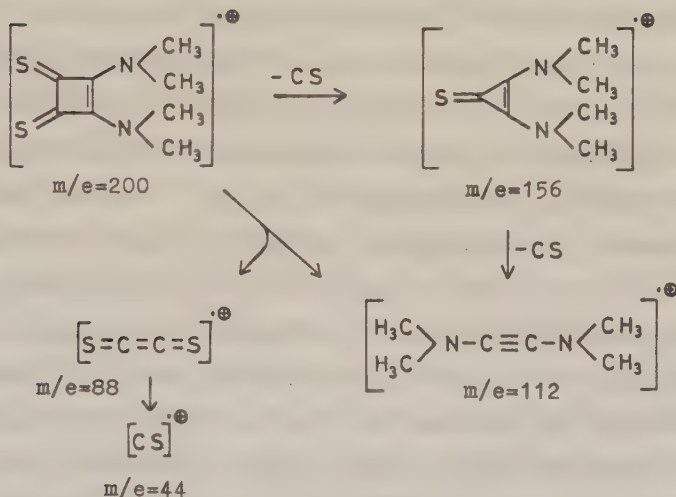


Abb. 3a: Massenspektren (70 eV) von 12a, 14a und 16a

Spektren 12a bzw. 14a - wenn auch nicht mit letzter Sicherheit - plausibel erklärt werden können.



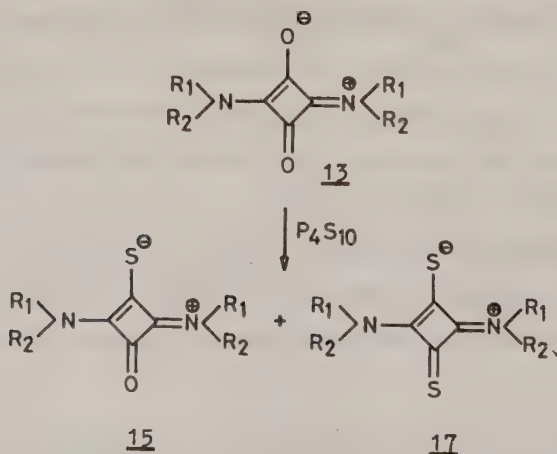
Denkbar sind zwei Zerfallswege von 16a : einmal über successive CS-Eliminierung via $m/e = 156$ zu dem im Spektrum ausgeprägt registrierten Bruchstück $m/e = 112$, andererseits aber durch Längsspaltung des Vierrings in die Bruchstücke $m/e = 88$ und $m/e = 112$. Beide Spaltungsmuster lassen sich auch aus den Spektren

für 12a mit den Massen $m/e = 140$, 112 , 56 , und 28

bzw. für 14a mit den Massen $m/e = 156$, 140 , 112 , 72 , 44 und 28 konstruieren und erhärten den angenommenen Zerfallsweg.

3.2. Synthese von 1,3-Dithio-QS-bis(dimethylamid)

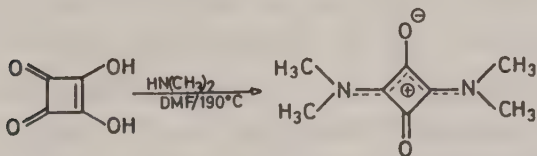
Zur Synthese der bisher unbekannten 1,3-Dithio-QS-bisamide wurden verschiedene nach Manecke ²²⁾ bzw. Sprenger und Ziegenbein ²³⁾ hergestellte QS-2,4-bisamide in Analogie zu den 3,4-Bisamiden mit Phosphor-V-sulfid zur Reaktion gebracht. Die Isolierung reiner 1,3-Dithioverbindungen bereitete jedoch Schwierigkeiten. Trotz vielfältiger Änderung der Reaktionsbedingungen - worunter beispielsweise die Verlängerung der Reaktionszeit, Erhöhung der Reaktionstemperatur oder die Variation des Lösungsmittels von Methylendichlorid, Diethylether, über Glykoldimethylether und Diglyme bis zum konventionellen Lösungsmittel Pyridin zu verstehen ist, oder die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat, sowie eine Erhöhung der Menge an Phosphor-V-sulfid - wurden jeweils Gemische von Mono- und Dithio-QS-bisamiden erhalten.



Nur in Ausnahmefällen gelang eine Reindarstellung von 1,3-Dithio-QS-bisamiden; meistens erwies sich eine PSC-Trennung des erhaltenen Gemisches als erforderlich, was aus rationellen Gründen zur Gewinnung präparativer Mengen an 1,3-Dithio-QS-bisamiden nicht sinnvoll erschien.

Eigentümlicherweise war das QS-2,4-bis(dimethylamid) 13a bisher nicht beschrieben. Eine Synthese erschien aber wünschenswert, da wegen der übersichtlichen ^1H -NMR-Spektren der Verlauf der Umsetzung mit Phosphor-V-sulfid sehr gut spektroskopisch zu verfolgen war.

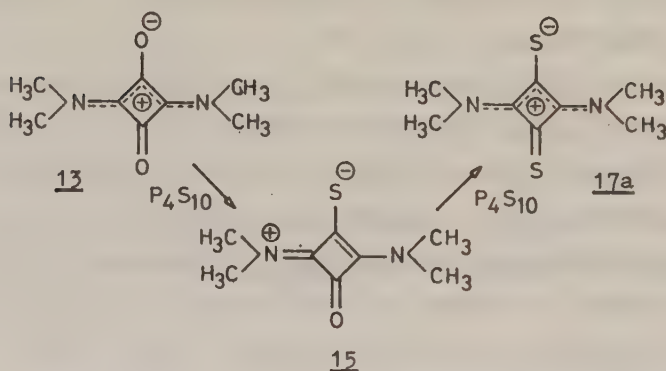
Nach vielen erfolglosen Versuchen, die plausibel machten, warum gerade dieses sehr einfache Derivat noch nicht hergestellt werden konnte, gelang unter etwas ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen eine brauchbare Synthese. Dazu läßt man Quadratsäure mit überschüssigem Dimethylamin in Dimethylformamid 24 Stunden im Autoklaven bei 190°C reagieren. Auf diese Weise konnte das gewünschte 13a in etwa 50 proz. Ausbeute erhalten werden.



13a

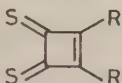
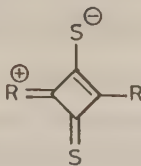
Glücklicherweise verlief die Schwefelung von 13a in Diglyme im Gegensatz zu den vorher untersuchten QS-2,4-bisamiden einheitlich, so daß uns jetzt neben den

1,2-Dithio-QS-bisamiden 16 auch ein 1,3-Isomeres 17a für nucleophile Reaktionen in brauchbaren Ausbeuten zur Verfügung stand. Daneben war es natürlich naheliegend, einen Vergleich der spektralen Daten von 1,2- und 1,3-Dithio-bisamiden zu diskutieren und Kriterien zur Unterscheidung der isomeren Verbindungen aufzuzeigen, wie es beispielsweise bei den Sauerstoffanaloga möglich ist ²²⁾.



17a unterscheidet sich schon rein äußerlich von 16a durch seine orange Farbe; 16a ist dagegen als hellgelb zu bezeichnen. Auch bezüglich der Schmelzpunkte lassen sich eklatante Unterschiede feststellen. Die 1,3-Isomeren sind offenbar thermostabiler als die 1,2-Analoge und zersetzen sich erst bei um ca. 50°C höheren Temperaturen, wie ein Vergleich der Zersetzungspunkte in Tabelle 4 aufzeigt.

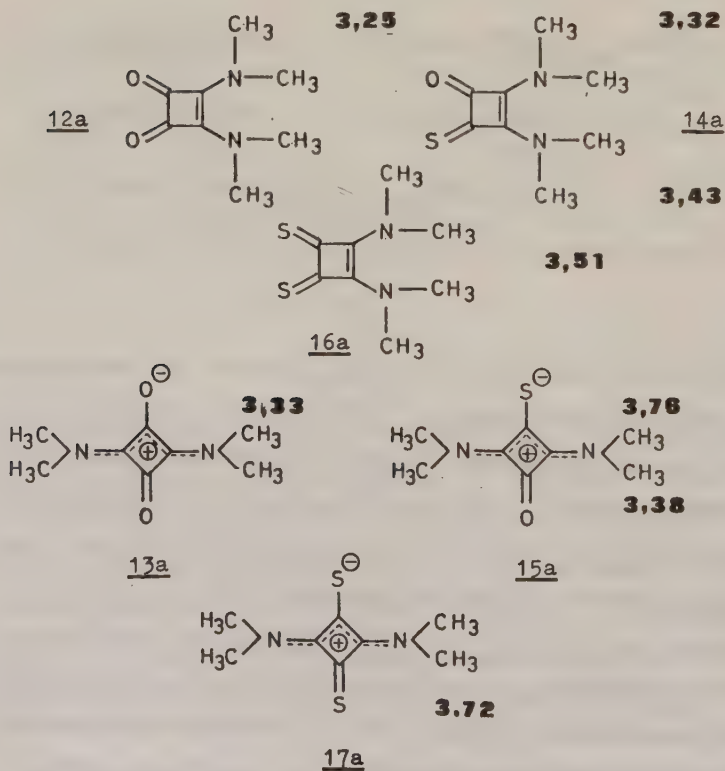
Tabelle 4: Vergleich der Schmelzpunkte von Isomeren
1,2- mit 1,3-Dithio-bisamiden

R =		
N(CH ₃) ₂	235°C (Zers.)	278°C (Zers.)
	240°C (Zers.)	304°C (Zers.)
	243°C (Zers.)	295°C (Zers.)
	259°C (Zers.)	290°C (Zers.)

17a ist wie sein 1,2-Analogon 16a und wie die entsprechende Sauerstoffverbindung im ¹H-NMR-Spektrum durch ein einziges Singulett gekennzeichnet. Eine meßbare Rotationsbehinderung um die C=N-Bindung liegt also bei Raumtemperatur noch nicht vor. Das Signal der Schwefelverbindungen kommt vergleichsweise zu dem der entsprechenden Sauerstoffverbindung bei tieferem Feld zur Resonanz; man kann jedoch nicht entscheiden, ob unterschiedliche Anisotropieeffekte der benachbarten Carbonyl- bzw. Thiocarbonylfunktion und/oder die in den Thioverbindungen zu erwartende größere

Beanspruchung der Stickstoffatome als Elektronendonatoren hierfür verantwortlich zu machen sind. In Abbildung 4 sind die in Deuteriochloroform erhaltenen chemischen Verschiebungen der N-CH₃-Protonen jeweils am Formelbild angegeben.

Abb. 4: Chemische Verschiebung der N-CH₃-Protonen von Verb. 12a - 17a in δ (ppm)



IR-Daten:

Die 1,3-Dithio-QS-bisamide weisen vergleichsweise zu den 1,2-Analoga 16 die höhere Symmetrie auf, denn sie besitzen eine Spiegelebene und zwei zweizählige Drehachsen mehr. Dies dokumentiert sich u.a. auch in den bandenärmeren IR-Spektren für 17. So findet man statt der für 16 typischen zwei Banden um 1600 und 1700 cm^{-1} für die 1,3-Dithiover-

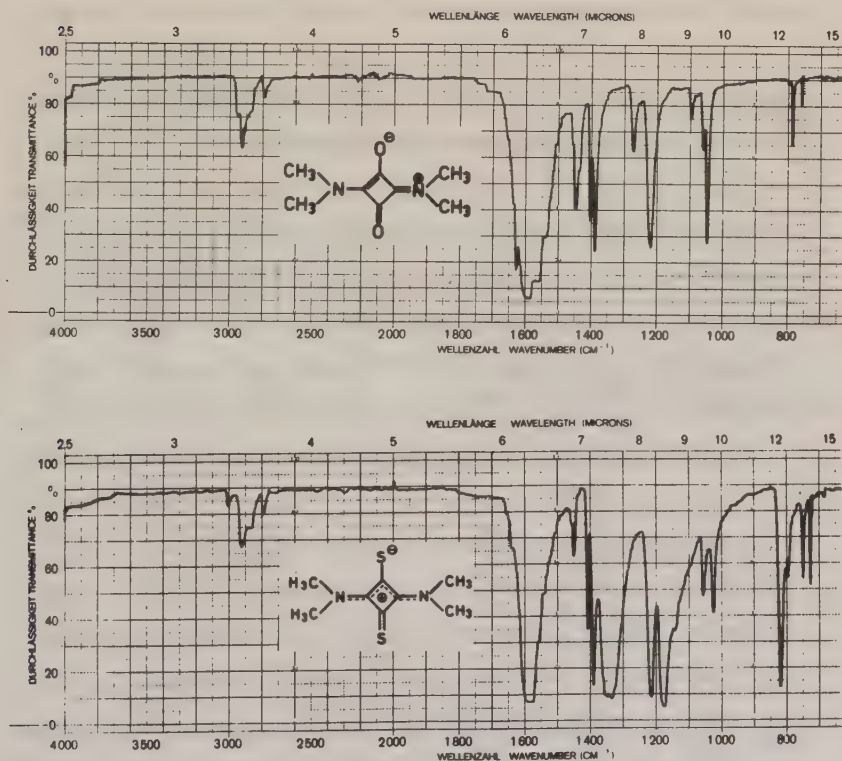
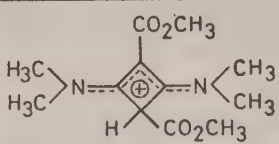
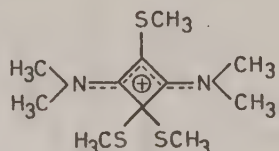
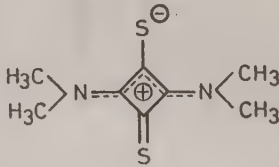


Abb. 5: IR-Spektren (KBr) von 13a (oben) und 17a (unten)

bindungen nur eine den Habitus des ganzen Spektrums bestimmende sehr intensive Bande im Bereich um 1600 cm^{-1} (siehe Abb. 5), die als typisch angesehen werden kann für ein im Vierring all-trans-fixiertes Vinamidiniumsystem. Wir ordnen diese Absorption einer delokalisierten $\nu_{\text{C=N}}$ -Valenzschwingung zu. Zum Vergleich lassen sich andere Vier-ringverbindungen heranziehen, z.B. 30 und 31, in denen diese Absorption mit etwa gleicher Intensität und Lage registriert wird (siehe Tab. 5).

Tabelle 5: Lage der für all-trans-Vinamidinium-vierringsysteme typischen IR-Absorptionen

Verb.	$\nu_{\text{C=N}} [\text{cm}^{-1}]$	Lit.
<u>30</u> 	1633	39
<u>31</u> 	1610	40
<u>17a</u> 	1585	diese Arbeit

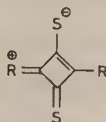
Auch für QS-2,4-bis(dimethylamid) 13a findet man bei 1590 cm^{-1} die stärkste Bande im Spektrum (siehe Abb. 5), die sehr wahrscheinlich dem gleichen System zuzuordnen ist, nur ist hier die Bande von Carbonylschwingungen des in dieser Spezies vorhandenen delokalisierten Oxonol-systems begleitet ⁺). Ebenso wie für die Verbindungen 16 lassen sich auch für die 1,3-Dithio-QS-bisamide keine definitiven Anhaltspunkte für $\nu_{\text{C=O}}$ -Valenzschwingungen finden, so daß auf diesbezügliche Angaben verzichtet werden muß.

Elektronenspektren:

Neben Schmelzverhalten, Farbigkeit und IR-Daten können auch Elektronenspektren als Kriterien zur Unterscheidung der 1,3- von 1,2-Dithio-QS-bisamiden herangezogen werden. Wie in Abb. 6 verdeutlicht, ist allein schon der Spektrenhabitus der 1,3-Verbindungen ganz anders als bei den 1,2-Analoga. (vergl. auch Abb. 3, S.22) Bei den 1,3-Dithio-QS-bisamiden registriert man je nach Verbindung vier oder fünf Maxima, von denen das längstwellige, aber intensitäts-

⁺) Nach Gauger und Manecke ²²⁾ soll die im Bereich um $1550 - 1650\text{ cm}^{-1}$ auftretende starke und relativ breite Absorptionsbande „ Aromatenschwingungen “ des Cyclobutendiylumdiolat-Systems angehören und typisch sein für das Vierringsystem; eine Auffassung, die wir nicht teilen, da der Bandenhabitus in 30 und 31 mit einem sp^3 -Zentrum im Ring dem von 17a und QS-2,4-bis(dimethylamid)13a gleicht.

Tabelle 6: Elektronenspektren der 1,3-Dithio-QS-bis-amide 17a-d



Ver.	R	$\lambda_{\max}$ nm (lg ϵ)
17a	$N(CH_3)_2$	278(3.94), 352(4.10), 430(4.71), 496s(2.77)
b		242(4.29), 282(3.93), 356(4.19), 426(4.70), 488s(2.53)
c		284(3.96), 350(4.20), 430(4.67), 496s(2.57)
d		230(4.30), 276(4.01), 370(4.16), 440(4.66) 490s(2.99)

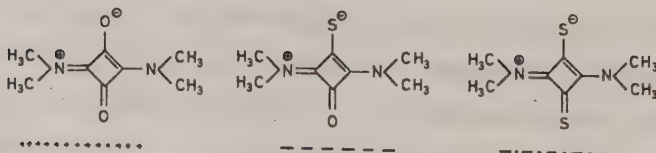
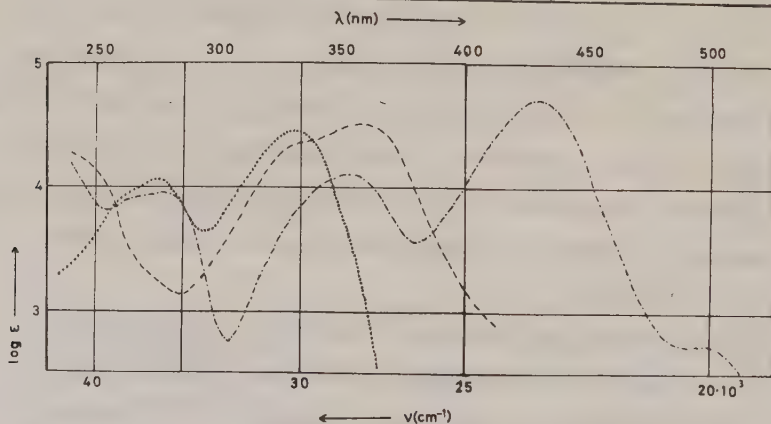


Abb. 6: Elektronenspektren von 13a, 15a und 17a gemessen in Methylendichlorid

schwächste bei 490 nm dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist, während die stärkste Absorption um 430 nm vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang herrührt, beide sicherlich verantwortlich für die gelb-orange Farbe der 1,3-Dithio-QS-bisamide. Zum Vergleich sind auch hier das entsprechende Sauerstoffanalogon 13a und das Monothioderivat 15a in die Abbildung mit aufgenommen.

Charakteristisch sind weiterhin Absorptionen bei 360, 270 und 230 nm. Die Daten aus den Elektronenspektren anderer dargestellter 1,3-Dithio-QS-bisamide (siehe S.48) sind in Tabelle 6 zusammenfassend dargestellt.

Massenspektren:

Auch die Massenspektren der 1,3-Dithio-QS-bisamide bieten schon auf Grund ihres Habitus eine gute Möglichkeit zur Unterscheidung von den 1,2-Analoga. Dominierendes Merkmal in allen Spektren ist der Molpeak, der gleichzeitig auch den Basepeak darstellt. Wie aus dem Spektrum von 17a deutlich sichtbar wird, fallen die Intensitäten der Bruchstücke demgegenüber weit schwächer aus.

Als stärkster Fragmentpeak tritt bei den symmetrischen 13a und 17a $m/e = 1/2 M^+$ auf, möglicherweise durch Bruch zweier Vierringbindungen entstanden, unter Bildung zweier gleichartiger Fragmente, wie im Formelschema aufgezeigt. Beim Monothio-Derivat 15a sollte dieser Zerfall jedoch zu zwei verschiedenen Zerfallsprodukten führen, die man auch findet. Daneben ist die schon bei den 1,2-Dithioamiden

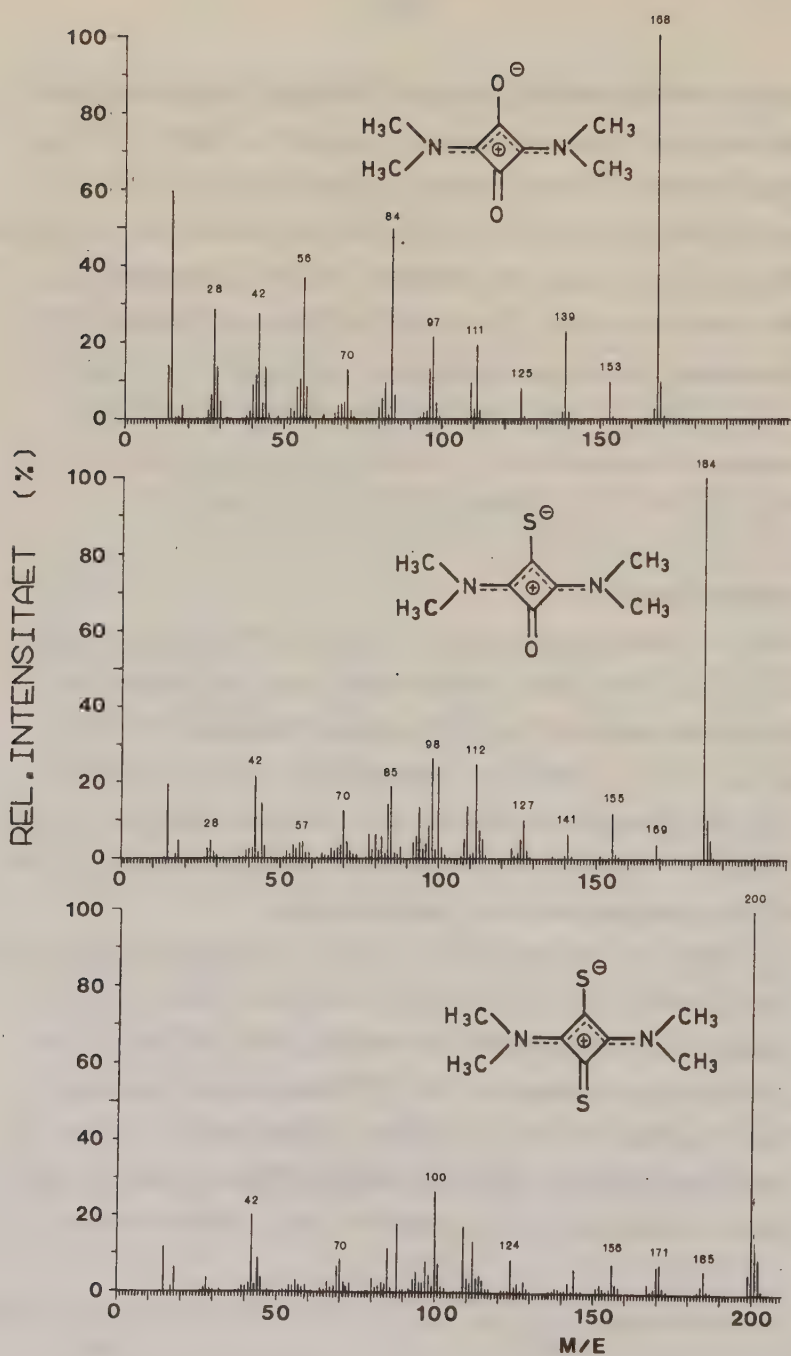
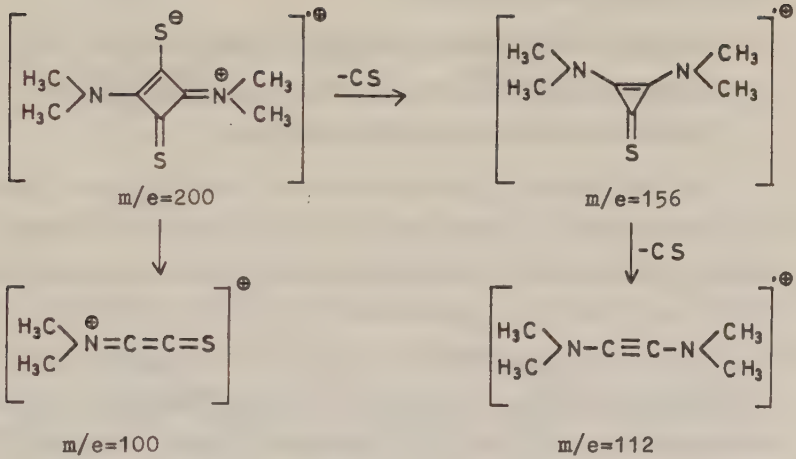


Abb. 6a: Massenspektren (70 eV) von 13a, 15a und 17a

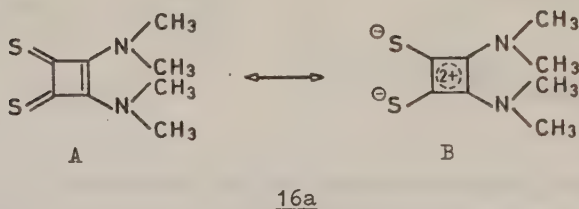


in Erwägung gezogene successive CS-Eliminierung ein sicherlich denkbarer Fragmentierungsweg (siehe Formelschema).

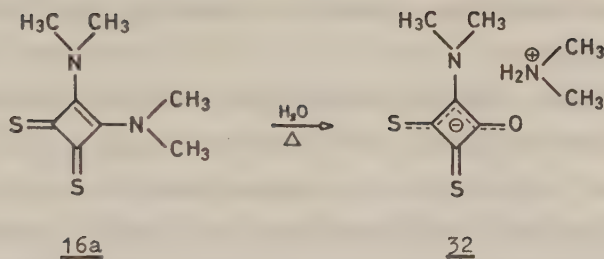
4. Synthesen von Varianten des Moniliiformins, dem Kaliumsalz der Semiquadratsäure

4.1. Additions-Eliminierungs-Reaktionen an 1,2- und 1,3-Dithio-QS-bisamiden mit Wasser und Schwefelwasserstoff/Triethylamin als Nucleophilen

Wie auf Seite 8 schon angedeutet, sollte das im Sinne der Grenzstruktur B stark polare 1,2-Dithio-QS-bis(dimethylamid) 16a mit nucleophilen Reagenzien unter Verdrängung der

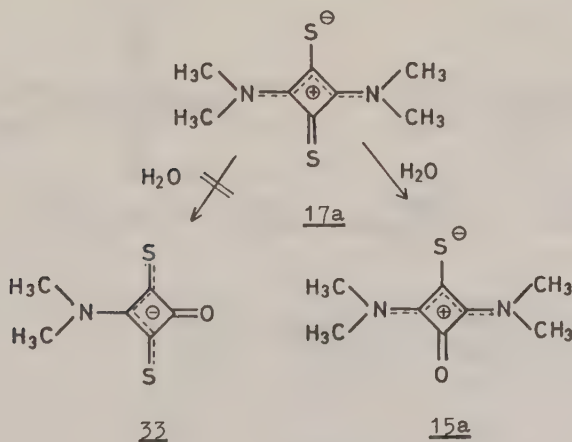


Dimethylaminogruppe reagieren. Dies ließ sich durch Hydrolysereaktion mit Wasser als Nucleophil auf einfache Art und Weise bestätigen. Dazu war allerdings neunstündiges Kochen unter Rückfluß erforderlich, da Wasser ein relativ schwaches Nucleophil darstellt. Auch gelingt es unter den angewendeten Reaktionsbedingungen, lediglich eine Dimethylaminfunktion zu verdrängen. Reaktionsprodukt ist das recht stabile Salz 32, das in 75 proz. Ausbeute gewonnen wird und als Variante des Moniliiformins 1 gelten kann; das Wasserstoffatom ist durch eine Dimethylaminfunktion ersetzt, zwei vicinale Sauerstoffe durch Schwefel.



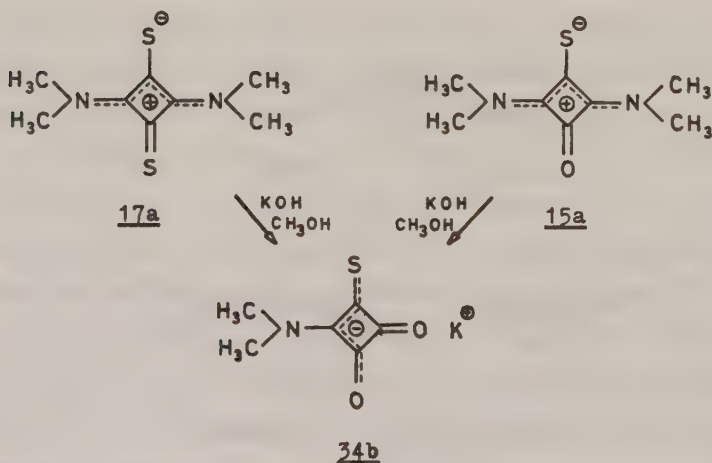
Das 1,3-Dithio-QS-bis(dimethylamid) **17a** verhält sich anders als **16a**. Unter gleichen Reaktionsbedingungen erweist es sich gegenüber Wasser als inert. Erst bei erhöhter Temperatur, Verlängerung der Reaktionszeit auf fünf Tage und Anwendung von Druck tritt partielle Hydrolyse ein.

Man erhält jedoch nicht wie erwartet das Anion **33** mit den



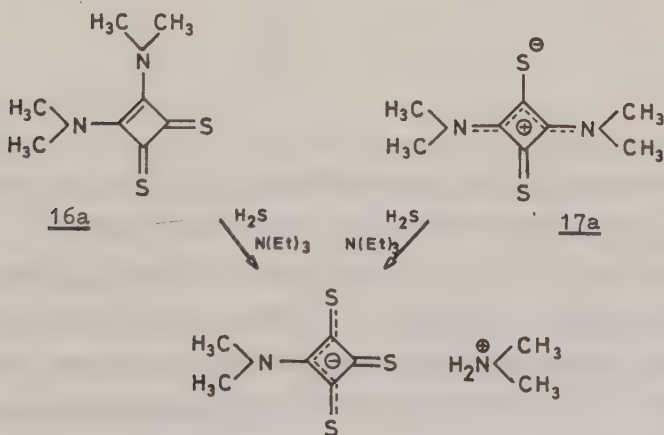
Schwefelatomen in 1,3-Position, sondern isoliert statt dessen das Monothio-QS-2,4-bis(dimethylamid) 15a in 90 proz. Ausbeute.

Da die gewünschte Aminverdrängung auf diese Weise nicht gelang, wurde in alkalischer Lösung hydrolysiert. Dazu wurde etwa 30 Minuten lang in ethanolischer Kalilauge erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man jedoch wiederum nicht 33, sondern das Kaliumsalz von 34, in dem neben einer Aminverdrängung zusätzlich ein Schwefelatom durch Sauerstoff ersetzt ist. Dasselbe Reaktionsprodukt entsteht auch, wenn man das gegen Wasser inerte Monothio-derivat 15a den gleichen Reaktionsbedingungen unterwirft. Auch 34 stellt eine pharmakologisch interessante Variante des Moniliformins dar.

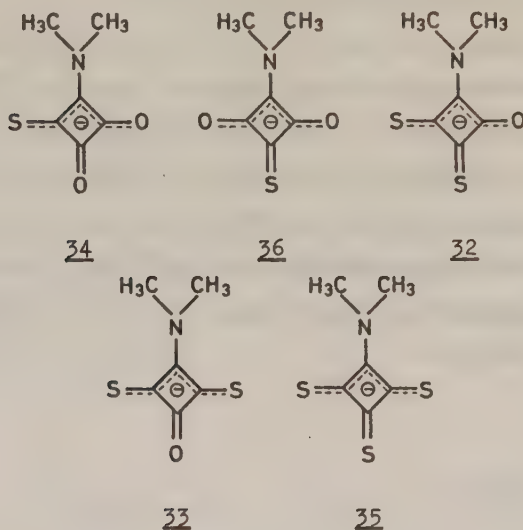


Da Wasser und Hydroxidionen unter den angewendeten Reaktionsbedingungen offensichtlich nur in der Lage sind, eine Dimethylaminfunktion im Sinne einer Additions-Eliminierungsreaktion nucleophil zu verdrängen, erschien die Fragestellung interessant, wie sich das sehr viel stärkere Nucleophil Hydrosulfid gegenüber 16 und 17 verhält.

Dazu wurde zunächst das 1,2-Dithio-QS-bis(dimethylamid) 16a mit Schwefelwasserstoff/Triethylamin zur Reaktion gebracht. Als Reaktionsprodukt isoliert man das Dimethylammoniumsalz von 35 in guter Ausbeute. Erwartungsgemäß reagiert das 1,3-Dithio-Analogon 17a auf gleiche Weise; zum Gelingen der Reaktion bedarf es jedoch etwas schärferer Reaktionsbedingungen, um in etwa gleich hoher Ausbeute zum Endprodukt 35 zu gelangen.

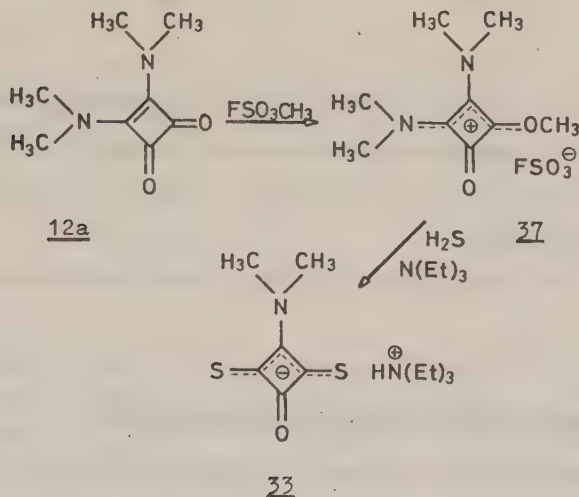


Ausgehend von der Voraussetzung, daß das Wasserstoffatom im Moniliformin durch eine Dimethylaminfunktion ersetzt sein sollte, waren damit die Synthesen von drei der fünf möglichen Varianten 32-36 gelungen.



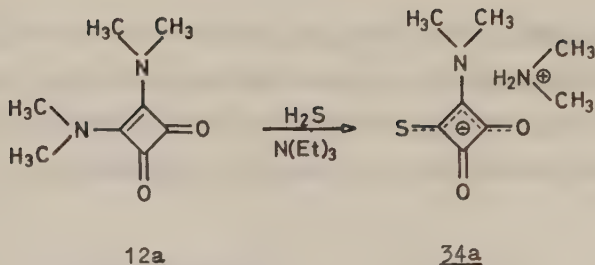
Die Synthese des noch ausstehenden 33 erfolgte auf anderem Wege. Durch Untersuchungen von G.Seitz und H.Morck ⁴¹⁾ war bekannt, daß sich QS-3,4-bis(dimethylamid) 12a mit „ Magic methyl “ (FSO₃CH₃) ⁴²⁾ sehr glatt am Sauerstoff zu dem resonanzstabilisierten Kation 37 alkylieren läßt, das in 1,3-Position sehr leicht nucleophile Austauschreaktionen eingeht.

Demzufolge überrascht es nicht, daß mit dem starken Nucleophil Hydrogensulfid sowohl Methanol als auch Dimethylamin verdrängt werden unter Bildung des gewünschten Anions 33 mit den beiden Schwefelatomen in 1,3-Position.



Setzt man schließlich QS-3,4-bis(dimethylamid) 12a ohne vorherige Alkylierung direkt mit Schwefelwasserstoff/Triethylamin um, wird erwartungsgemäß wiederum nur ein Molekül Dimethylamin verdrängt, und man isoliert das schon via alkalische Hydrolyse von 1,3-Dithio-QS-bis(dimethylamid) 17a erhaltene 34 in quantitativer Ausbeute, hier als Dimethylammoniumsalz 34a.

Die als Varianten des Moniliiformins aufzufassenden Salze 32, 33, 34 und 35 stellen bei Raumtemperatur gegenüber



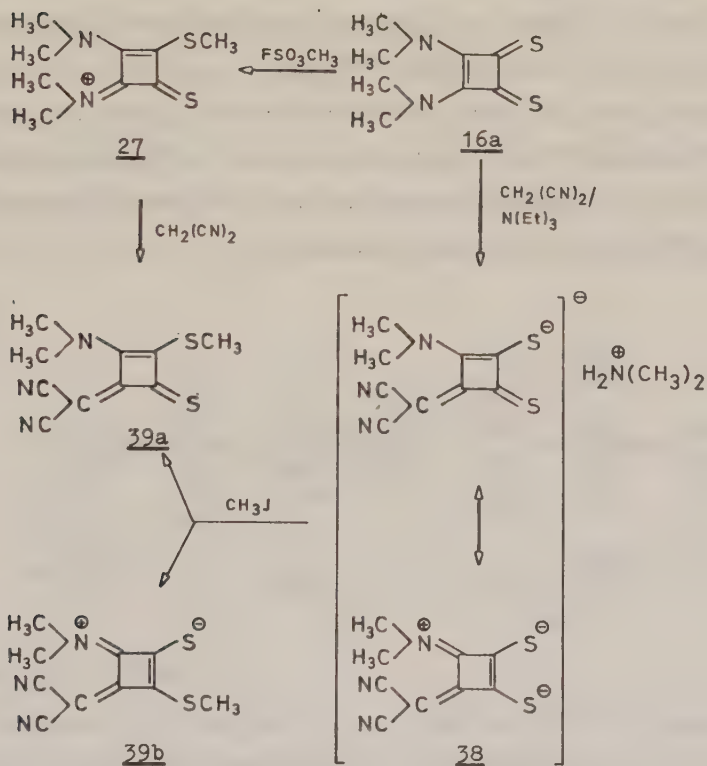
Licht und Luftsauerstoff stabile Verbindungen dar, deren analytische und spektroskopische Daten im experimentellen Teil aufgeführt sind und im Einklang stehen mit den angegebenen Strukturen.

Ein Derivat vom Typ 36 konnte bisher nicht synthetisiert werden.

4.2. Malondinitril/Triethylamin als Nucleophil

Carbanionen als nucleophile Reagenzien sollten in gleicher Weise zur Reaktion mit Dithio-QS-bisamiden befähigt sein. Deswegen wurde z.B. Malondinitril als methylenaktive Verbindung in Gegenwart überschüssigen Triethylamins als Hilfsbase mit 16a zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht in glatter Reaktion das Dimethylammoniumsalz 38, das mit Methyljodid erwartungsgemäß am Schwefel zu einer Neutralverbindung alkyliert wird. Die Frage ist, ob dabei 39a oder 39b als Reaktionsprodukt auftritt. Aus spektroskopischen Daten ließ sich keine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Alternative treffen.

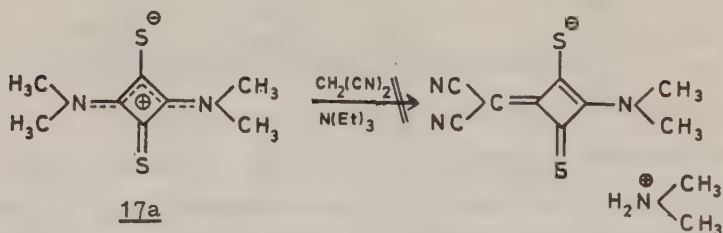
R. Schmiedel ⁴³⁾ aus unserem Arbeitskreis war jedoch auf anderem Weg zum gleichen Reaktionsprodukt gelangt, so daß auf chemischem Wege Konstitution 39a als die richtige erkannt werden konnte.



Setzt man nämlich 16a mit „ Magic methyl “ (FSO_3CH_3) ⁴²⁾ um, erfolgt Alkylierung am Schwefel zum Monokation 27, dessen Grundzustand durch Grenzstruktur 27 im wesentlichen bestimmt ist.

Umsetzungen von 27 mit Nucleophilen verlaufen erfahrungsgemäß ⁴³⁾ jeweils unter Verdrängung der Iminiumfunktion, hier unter Bildung von 39a, das sich als identisch erweist mit dem Alkylierungsprodukt von 38.

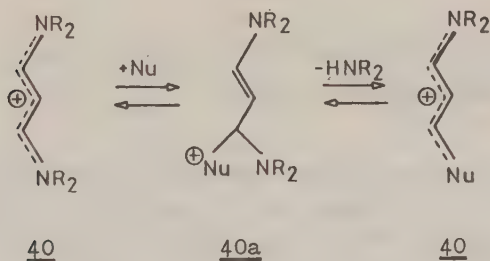
Versucht man 17a unter Basenkatalyse wie 16a mit Malondinitril umzusetzen, so findet keine Reaktion statt, unter schärferen Reaktionsbedingungen, beispielsweise Temperaturerhöhung, tritt Zersetzung ein.



5. Umsetzungen von 1,3- und 1,2-Dithio-QS-bisamiden mit Aminen als Nucleophilen

5.1. Additions-Eliminierungsreaktionen an 1,3-Dithio-QS-bisamiden

1,3-Dithio-QS-bisamide besitzen Strukturelemente eines all-trans-Vinamidiniumsystems 40, dessen α -C-Atome bekanntlich elektrophil sind ⁴⁴). Werden diese Positionen nucleophil angegriffen, so bilden sich σ -Komplexe 40a als Zwischenstufen, die unter Eliminierung eines geeigneten Fragments Substitutionsprodukte ergeben. Wählt man Stickstoff-Nucleophile als Reagenzien, sind die Produkte wiederum



Vinamidiniumsalze.

Mit sekundären Aminen sollte es demzufolge leicht möglich sein, im Sinne der oben gezeigten Gleichgewichtsreaktion die Dimethylaminfunktionen im 1,3-Dithio-QS-bis(dimethylamid) 17a auszutauschen und verschiedene Varianten von 17 (s. Tab. 7) zugänglich zu machen. Erhitzt man 17a kurzzeitig in Morpholin, so wird das entweichende Dimethylamin dem Gleichgewicht entzogen, so daß in 90 proz. Ausbeute

das 1,3-Dithio-QS-bis(morpholid) 17b resultiert ⁺⁾ . Piperidin und Pyrrolidin reagieren analog zu 17c bzw. 17d, während Versuche, auf gleiche Weise auch primäre aliphatische und aromatische Amine in das Molekül einzuführen,

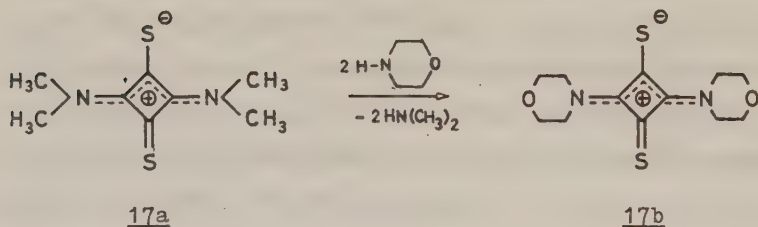
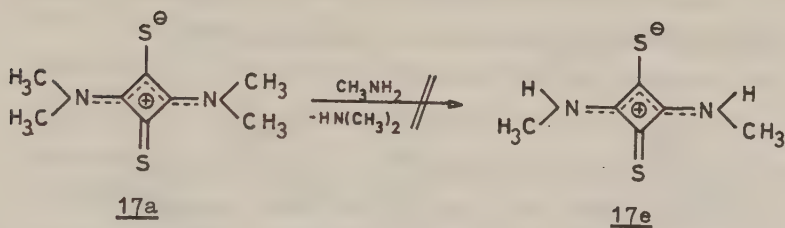


Tabelle 7: Durch Amin austausch mit 17a erhaltene 1,3-Dithio-QS-bisamide 17c-d

Verb.		Ausb. [%]	Fp. [°C]
17b		70	304
c		97	290
d		78	295

⁺⁾ Eine gleichartige Austauschreaktion der Aminfunktionen beobachteten S.Hünig und H.Pütter in QS-2,4-bis-

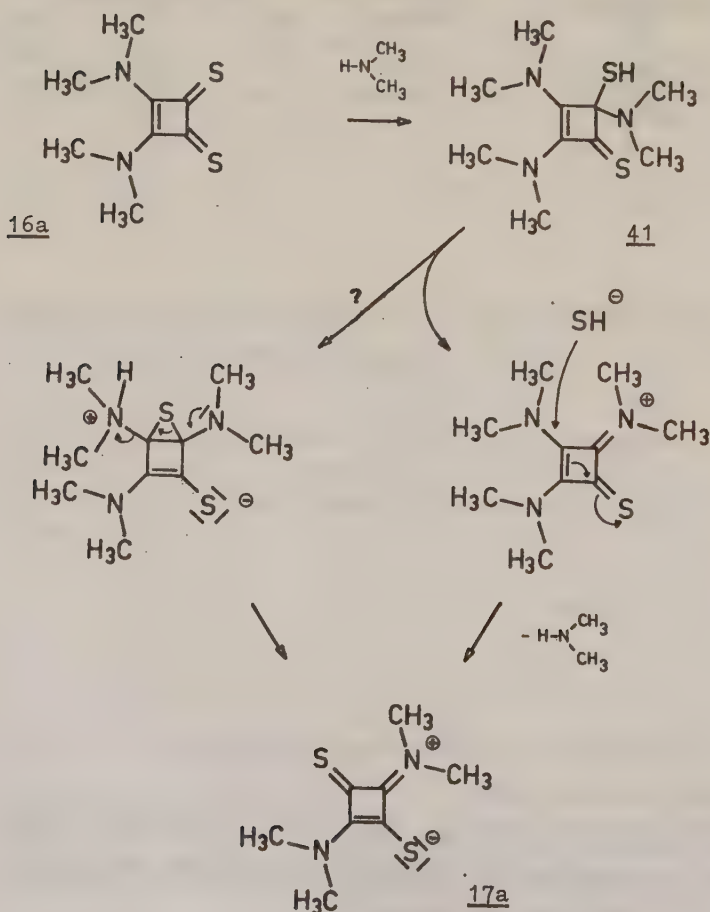
nicht zum gewünschten Ziel führten, wie im Formelschema am Beispiel der Umsetzung von 17a mit Methylamin angedeutet ist.



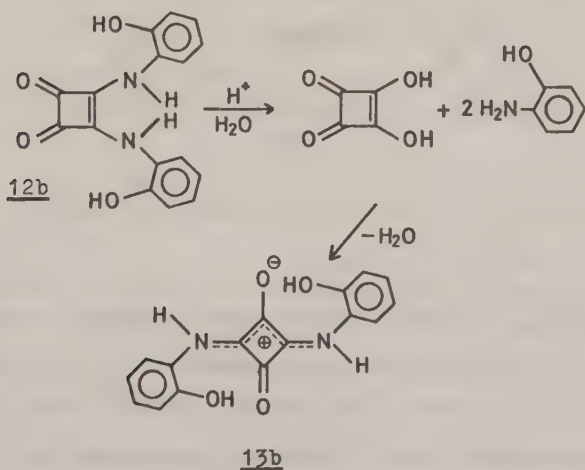
amiden (Angew. Chem. 84, 481 (1972). Hier sind jedoch sehr viel drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich, wie z.B. Erhitzen auf 180-200 °C.

5.2. Nucleophil katalysierte Umlagerungsreaktionen von 1,2-Dithio-QS-bisamiden

Unerwartet verlief die Umsetzung von 1,2-Dithio-QS-bis(dimethylamid) 16a mit Dimethylamin als Nucleophil. Als einziges Reaktionsprodukt erhält man nämlich in nahezu quantitativer Ausbeute das 1,3-Analogon 17a.

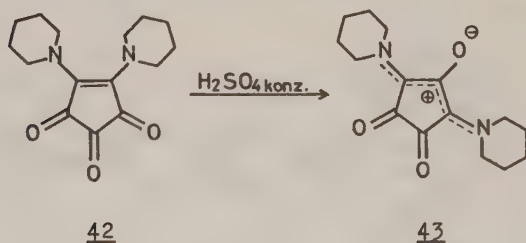


Der Angriff des Nucleophils Dimethylamin erfolgt sehr wahrscheinlich, wie im Formelschema dargestellt, am CS-Kohlenstoff unter Bildung eines N-S-Acetals 41. Die Wanderung des Schwefels aus der 2- in die 3-Position kann nun entweder inter- oder intramolekular erfolgen, wie das Formelbild zeigt. Dabei sollte aus beiden denkbaren Zwischenstufen Dimethylamin eliminiert werden unter Bildung des 1,3-Dithio-QS-bis(dimethylamids) 17a. Interessant erschien hier die Frage nach dem Mechanismus der Umlagerung, ob inter- oder intramolekular, möglicherweise im Sinne einer dyotropen Reaktion. Eine ähnliche Umlagerung beobachteten Gauger und Manecke ²²⁾ in der Reihe der QS-3,4-bisamide, allerdings unter völlig anderen Reaktionsbedingungen. Sie erhitzen das QS-3,4-bis(anilid) 12b längere Zeit in Butanol in Gegenwart 98 proz. Schwefelsäure.



Dabei erhielten sie zu 35 Prozent das entsprechende 2,4-Analogon 13b. Die Autoren nehmen an, daß bei dieser Umlagerung das 3,4-disubstituierte Cyclobutendion unter Protonenkatalyse durch Spuren Wasser aus der Schwefelsäure und dem nicht getrockneten Butanol zu Quadratsäure und Anilin hydrolysiert. Beide Hydrolyseprodukte sollen anschließend zum QS-2,4-bis(anilid) rekondensieren, gemäß dem angegebenen Formelschema.

Im Gegensatz dazu soll in der Reihe der Krokonsäureamide die ebenfalls säurekatalysierte, in konzentrierter Schwefelsäure stattfindende Umlagerung, beispielsweise des 4,5-Bis(piperidyl)-cyclopententrions 42 zum 3,5-Isomeren 43, intramolekular verlaufen ⁴⁵⁾.

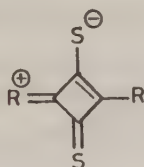


Im Falle der 1,2-Dithio-QS-bisamide läßt sich zeigen, daß die Umlagerungsreaktion im Gegensatz zu den angeführten Beispielen nicht durch Säuren, sondern durch Nucleophile katalysiert wird, die zudem mindestens ein Proton

zur Verfügung stellen können, wie beispielsweise Anilin oder Methylmercaptan ⁴³⁾. Weil die eingesetzten Nucleophile nach Ablauf der Reaktion nicht im Molekül verbleiben, war es möglich, den intermolekularen Verlauf der Umlagerung durch Kreuzungsexperimente zu belegen.

Die intermolekulare Umlagerung von 1,2-Dithio-QS-bisamiden erwies sich als sehr brauchbarer Weg zur Darstellung der verschiedensten 1,3-Analoga. So konnten auf diese Weise durch Umsetzung mit primären Aminen auch die auf anderem Wege via Amin austausch nicht herstellbaren Verbindungen vom Typ 17e erhalten werden, die in Tabelle 8 zusammengefaßt dargestellt sind.

Tabelle 8: Nach der Umlagerungsmethode aus 1,2-Dithio-QS-bis(n-butylamid) 16e dargestellte 1,3-Dithio-QS-bisamide 17e-g

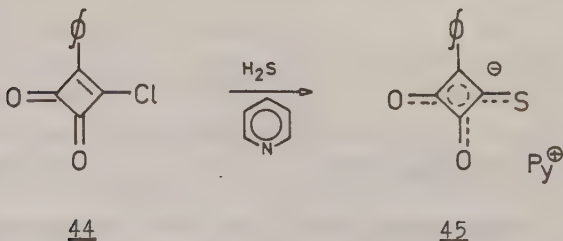


Verb.	R	Ausb. [%]	Fp. [°C]
17e	HN-CH ₃	67	218 (Zers.)
f	HN-(CH ₂) ₃ -CH ₃	70	165 (Zers.)
g	HN-CH ₂ -C ₆ H ₅	85	260 (Zers.)

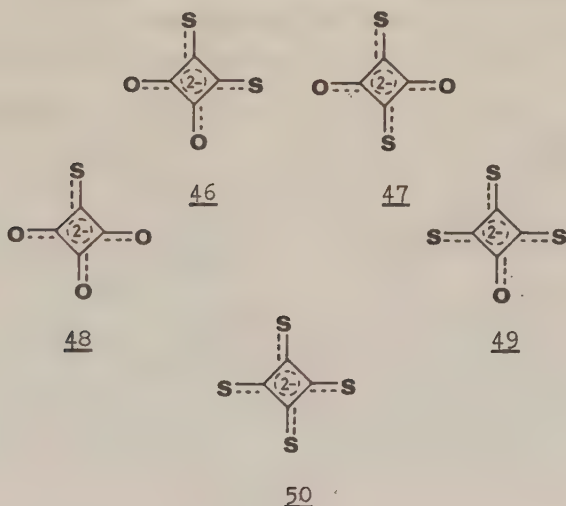
6. Synthesen gemischter „ Oxo-thioxo-kohlenstoffe ” der Quadrat- und Krokonsäure

Die hinlänglich bekannten Additions-Eliminierungsreaktionen an der Doppelbindung des Cyclobutendion-Systems ⁴⁶⁾ lassen sich, wie einige zuvor beschriebene Experimente belegen, besonders gut auf Dithio-QS-bisamide übertragen, weil geeignete Fluchtgruppen am Vinylkohlenstoff vorhanden sind. Deswegen sollte es möglich sein, mit Hydrosulfid als Nucleophil einen schrittweisen Austausch aller Sauerstoffatome im „ Oxokohlenstoff ” Quadratat zu erreichen, wenn man neben QS-amiden insbesondere auch -thioamide als Edukte wählt; letztendlich sollte es sogar gelingen, auch einen reinen „ Thioxokohlenstoff ” zu synthetisieren.

Der erste Vertreter der gemischten „ Oxo-thioxo-kohlenstoffe ” geht auf W.Ried ⁴⁷⁾ zurück, der Chlor-phenyl-cyclobutendion 44 mit Schwefelwasserstoff in Pyridin behandelte. Dabei bildet sich ein resonanzstabilisiertes Anion 45, das man als phenylsubstituierten „ Oxo-thioxo-kohlenstoff ” bezeichnen kann.



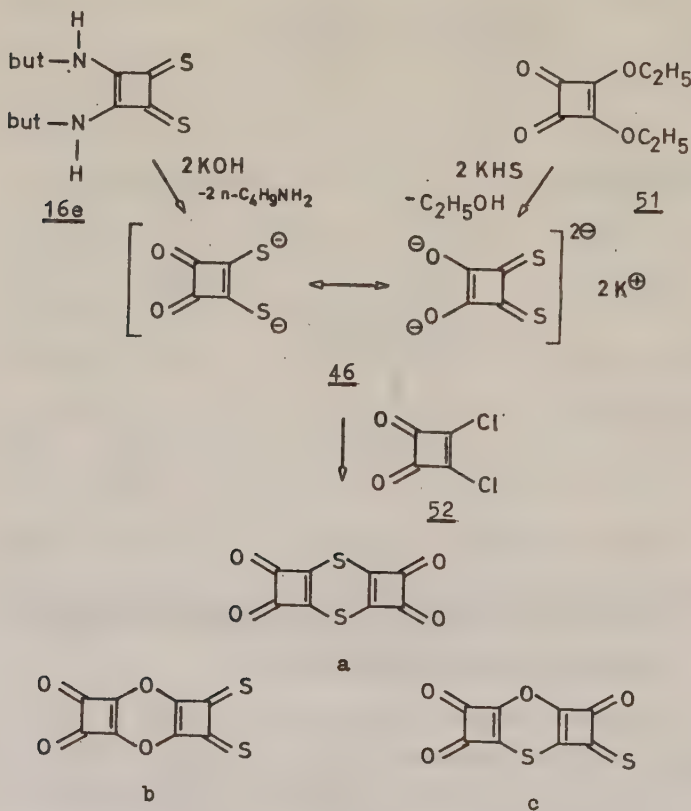
Unser Interesse galt den im Formelschema zusammengefaßten schwefelhaltigen Analoga des Quadratsäuredianions mit den Varianten 46-50.



6.1. 1,2-Dithioquadrat und seine chemische und spektroskopische Charakterisierung

Sehr glatt verlief die Darstellung des Isomeren 46 mit zwei vicinalen Schwefelatomen, das in recht guter Ausbeute entsteht, wenn man 1,2-Dithio-QS-bis(butylamid) 16e mit der äquimolaren Menge Kaliumhydroxid in Ethanol umsetzt. Dabei werden erwartungsgemäß beide Aminfunktionen verdrängt unter Bildung des Kaliumsalzes 46, das ein

Molekül Kristallwasser enthält und in Form gelber Nadeln kristallisiert. Unabhängig von uns haben R. West und D. Eggerding ³⁴⁾ 46 auch auf anderem Wege erhalten, nämlich durch Sulfhydrolyse von QS-diethylester 51.



53

Während diese Autoren 46 durch zweifache Alkylierung mit

Benzylchlorid oder Methyljodid chemisch charakterisierten, haben wir das 1,2-Dithioquadrat 46 mit QS-dichlorid 52 zur Reaktion gebracht. Dabei erhält man ein oranges, nicht sehr beständiges Reaktionsprodukt, dessen Massenspektrum (Abb. 7) mit einem Molpeak bei $m/e = 224$ auf ein 1:1 Addukt hinweist, für das drei Alternativen, 53a, b oder c, zu diskutieren sind.

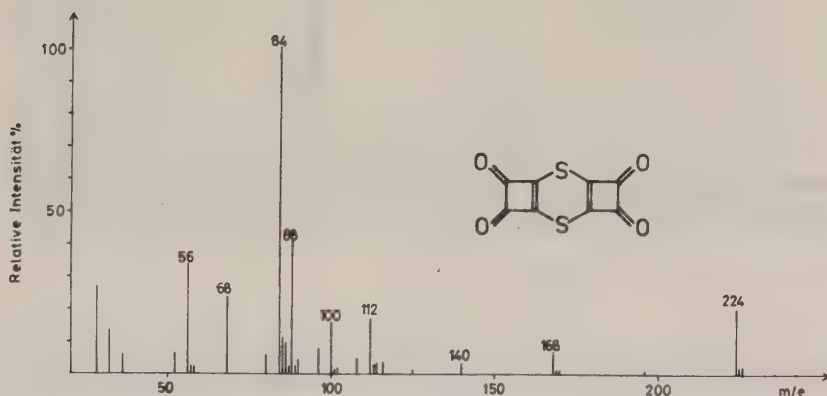


Abb. 7: Massenspektrum (70 eV) von 53a

Anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 8) läßt sich jedoch sehr leicht eine Entscheidung treffen zugunsten des symmetrischen Dithiins 53a. Für dieses Reaktionsprodukt erwartet man aus Symmetriegründen zwei Signale, die man bei $\delta_{\text{C-O}} = 187,2$ ppm und $\delta_{\text{C-S}} = 184,1$ ppm auch findet . Im

Spektrum der beiden anderen Alternativen sollten dagegen weitere Signale registriert werden.⁺)

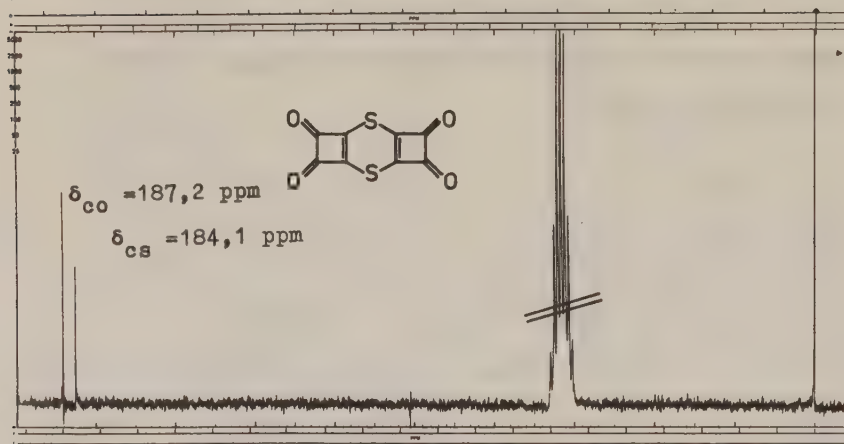


Abb. 8: ^{13}C -NMR-Spektrum (25 MHz) von 53a in DMSO-d_6

Spektroskopische Daten von 46:

Typisch für das IR-Spektrum von 46 und auch für die später

⁺) Die nicht endgültig gesicherte Zuordnung ergibt sich lediglich aus einem Vergleich mit den ^{13}C -Daten des 3,4-Bis(methylthio)-cyclobutendions 25, für das $\delta_{C-S} = 188,6 \text{ ppm}$ bei höherer Feldstärke registriert wird als $\delta_{C=O} = 191,7 \text{ ppm}$.

zu diskutierenden IR-Spektren von 47, 49 und 50 sind fünf Absorptionsbereiche. Die Banden um $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ rühren vom Kristallwasser her und bedürfen keiner weiteren Diskussion. Die intensive Absorption im Carbonylbereich bei 1695 und

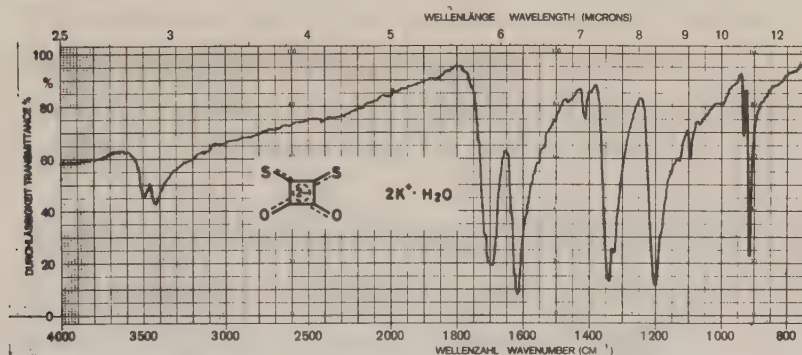


Abb. 9: IR-Spektrum (KBr) von 46

1618 cm^{-1} sind der asymmetrischen und symmetrischen $\nu_{C=O}$ -Valenzschwingung zuzuordnen und deuten an, daß von den für 46 formulierbaren Resonanzstrukturen Grenzformel a den Grundzustand am besten repräsentiert, wenn auch vergleichsweise zu 25 mit $\nu_{C=O} = 1750$ und 1730 cm^{-1} ¹⁸⁾ eine deutliche Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen registriert wird. (vgl. dazu Fußnote S.19) Die starke Bande bei 1340 cm^{-1} kann Vibrationsschwingungen des

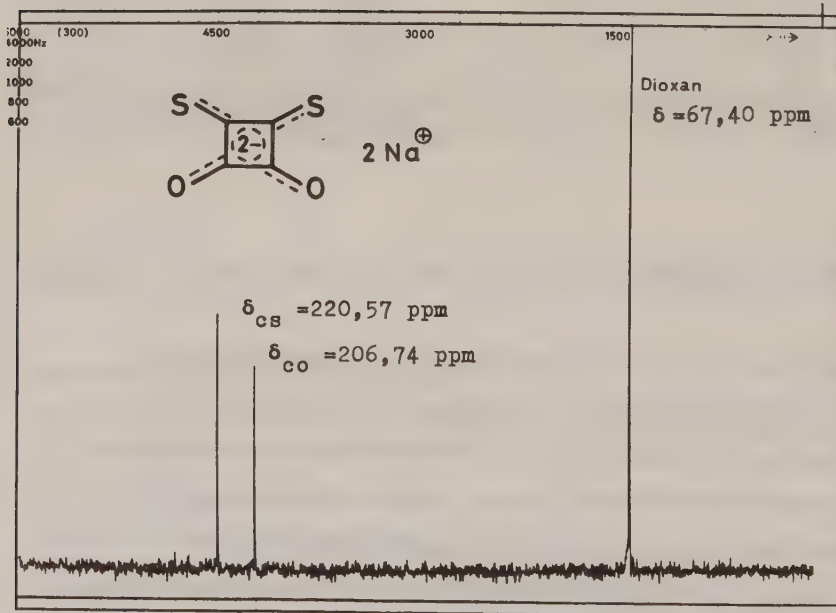
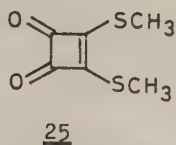
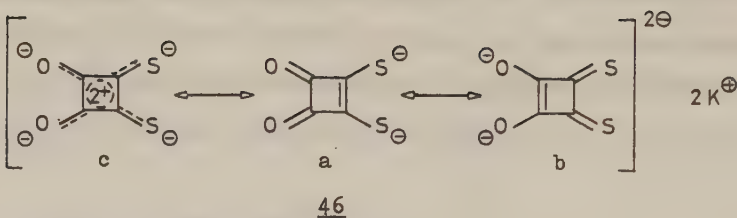


Abb. 10: ^{13}C -NMR-Spektrum (20 MHz) von 46 in D_2O ,
 Dioxan ($\delta = 67,40 \text{ ppm}$) als inn. Standard

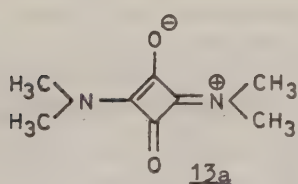
C=C=O-Systemen zugeschrieben werden, während sich bei 1200 cm^{-1} und 915 cm^{-1} das C=C=S- bzw. das C-S-System zu erkennen gibt ^{35g}).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 46 werden erwartungsgemäß nur zwei Signale bei $\delta_{\text{C-S}} = 220,6\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{C=O}} = 206,8\text{ ppm}$ registriert.

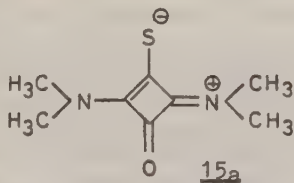
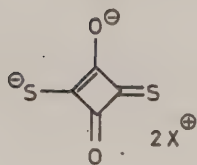
Vergleichsweise zu 53a oder 25 beobachtet man eine drastische Verschiebung beider Signale zu tieferem Feld was mit einer Beteiligung von Grenzstruktur 46c am Grundzustand von 46 plausibel erklärt werden kann.

6.2. 1,3-Dithio- und 1,2,3-Trithioquadratats

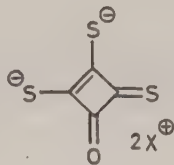
Zur Synthese des 1,3-Dithio- und 1,2,3-Trithioquadratats 47 bzw. 49 wurden die entsprechenden



KHS



KHS



a: $\text{X} = \text{K}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

b: $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

2,4-QS-bis(dimethylamide) 13a bzw. 15a mit frisch vorbereitetem Kaliumhydrogensulfid in trockenem Ethanol der Sulphydrolyse unterworfen. Dabei erhält man die tiefgelben bis orange-farbenen kristallwasserhaltigen Kaliumsalze 47a und 49a in fast quantitativer Ausbeute. Beide Spezies lassen sich in wäßriger Lösung durch Zugabe von zwei Mol Aniliniumchlorid

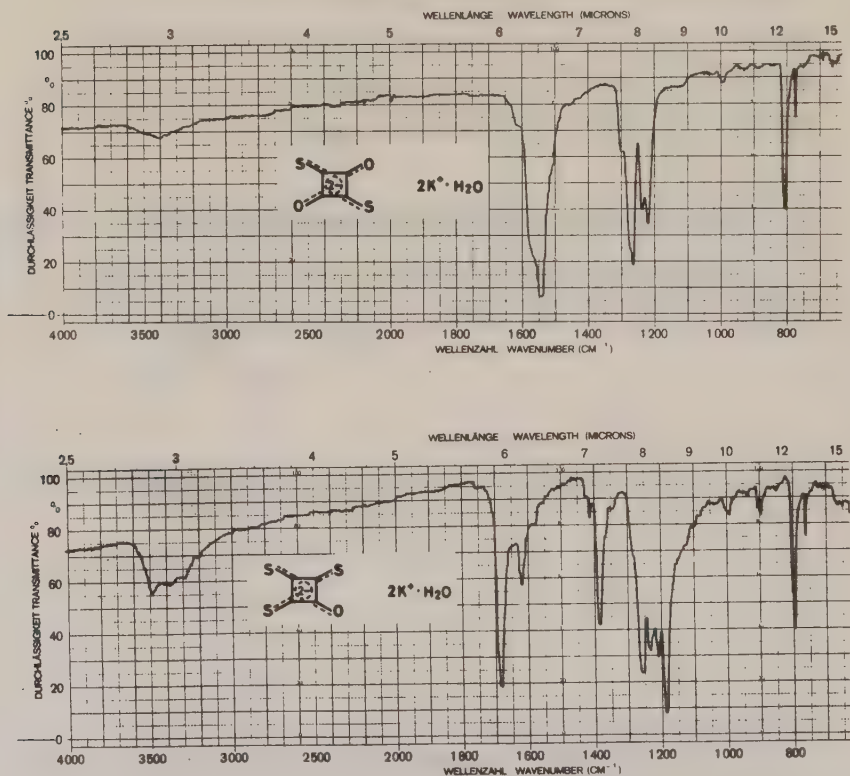
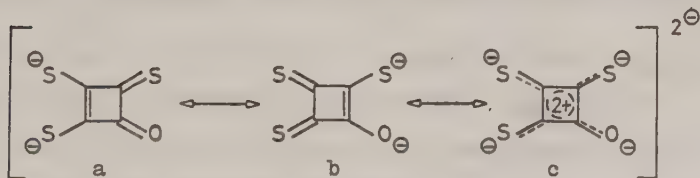


Abb. 11: IR-Spektren (KBr) von 47a (oben) und 49a (unten)

als kristallwasserfreie Bisaniliniumsalze 47b und 49b in besonders schönen rotorangen Kristallen ausfällen, die sich analytisch sehr viel besser charakterisieren lassen als die Kaliumsalze.

Spektrale Daten:

Das hochsymmetrische 47 ist vergleichsweise zu 46 und 49 durch ein sehr bandenarmes IR-Spektrum charakterisiert mit einer sehr intensiven Bande um 1545 cm^{-1} , die dem delokalisierten Oxonolsystem $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}^{\ominus}$ zugeschrieben werden kann. Der Bandenkomplex zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} dürfte auf Vibrationen der $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Funktion zurückzuführen sein ^{35,36}) und ist neben der Bande um 800 cm^{-1} (C-S Schwingung) typisch für alle dargestellten gemischten „Oxo-thioxokohlenstoffe“. Demzufolge findet man im IR-Spektrum von 49 in diesem Bereich mehrere starke Banden. Typisch für Verbindung 49 ist zusätzlich eine starke Carbonylabsorption bei 1682 cm^{-1} , die schließen läßt, daß Grenzstruktur 49a am Grundzustand von 49 nicht ganz unbeteiligt sein kann. Die Bande bei 1380 cm^{-1} kann wiederum



49

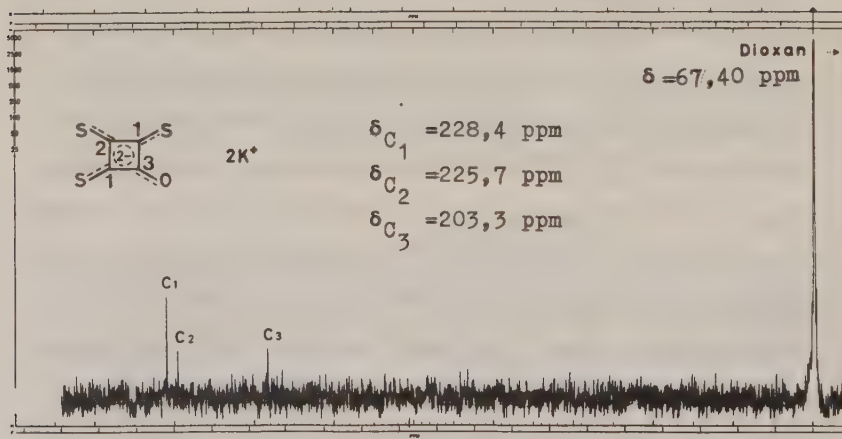
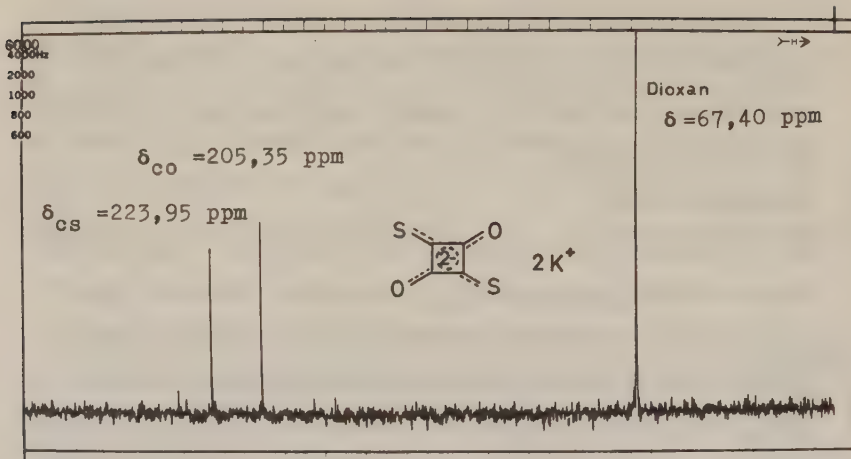
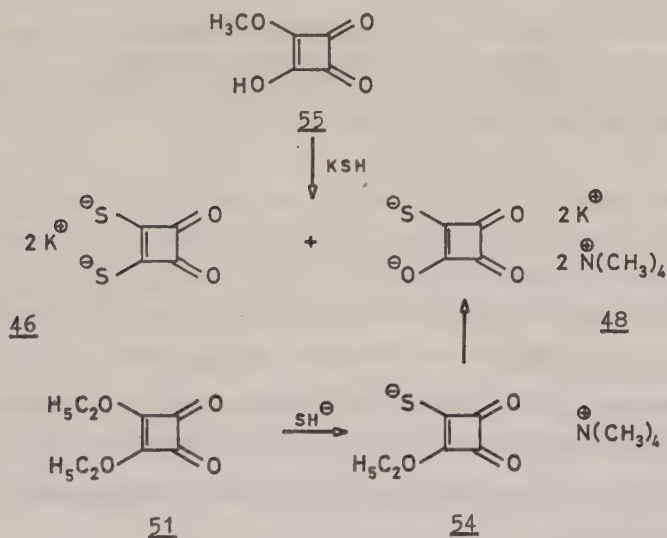


Abb. 12: ^{13}C -NMR-Spektren (20 bzw. 25 MHz) von 47a (oben) und 49a, gemessen in D_2O , Dioxan als inn. Standard
 Für die Aufnahmen und Hinweise zur Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren danke ich Herrn Dr.R.Matusch vom Inst. f. Pharmazie und Lebensmittelchemie der Univ. Marburg.

einer Schwingung des C=C=O-Systems zugeordnet werden.

In den ^{13}C -NMR-Spektren findet man erwartungsgemäß für 47 zwei, für 49 drei Signale oberhalb 200 ppm. Die Daten sind den Spektren in Abb. 12 zu entnehmen. Die Zuordnung für 49a ist nicht endgültig gesichert.

Schwierigkeiten bereitete das Monothioquadrat 48, dessen Reindarstellung nicht gelang, weil es immer im Gemisch mit 46 anfiel und eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation nicht glückte ⁺⁾ .



⁺⁾ Unabhängig von uns haben West und Eggerding ³⁴⁾ 48 analysenrein darstellen können. Sie wählten den im

Als Edukt zur Synthese von 48 schien der QS-halbesther 55 geeignet, dessen Hydrolyse zu Quadratsäure führt ²¹⁾. Das starke Nucleophil Hydrogensulfid sollte ebenfalls in der Lage sein, die vinyloge Esterfunktion im Zuge einer Sulfhydrolyse nucleophil zu verdrängen. Die Reaktion verläuft auch sehr glatt, erkennbar an der bald einsetzenden Kristallisation. Als Reaktionsprodukt erhält man jedoch ein Salzgemisch, dessen ¹³C-NMR-Spektrum neben den drei zu erwartenden Signalen für 48, die bei $\delta_{C-O} = 204,0$ bzw. $206,5$ ppm und $\delta_{C-S} = 210,8$ ppm registriert werden (s. Abb. 13), immer die für 46 charakteristischen Absorptionen bei $\delta_{C-O} = 207,4$ ppm und $\delta_{C-S} = 220,5$ ppm aufweist. Aus den Intensitätsverhältnissen läßt sich in etwa abschätzen, daß 48 mit ca. 30 Prozent 46 verunreinigt ist.

Formelschema aufgezeichneten zweiten Weg mit QS-diethylester 51 als Edukt, das sie mit Hydrogensulfid in das Monoanion 54 überführten und anschließend mit Hydroxidionen die verbliebene Esterfunktion verseiften. 48 ließ sich dann als hygroskopisches Tetramethylammoniumsalz rein erhalten.

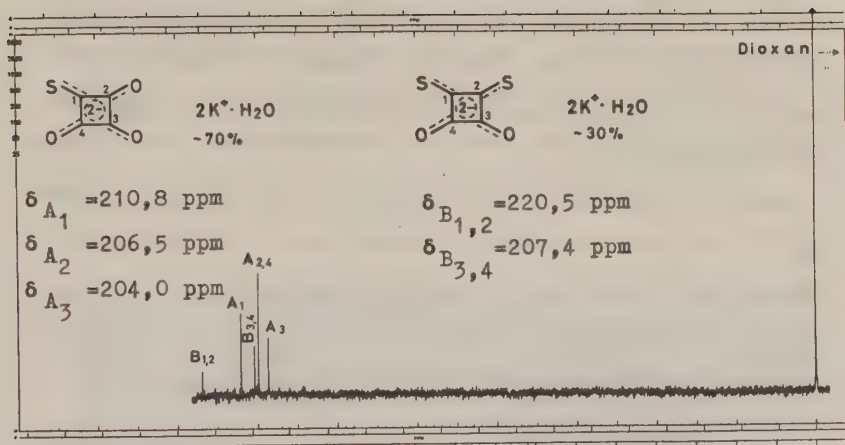
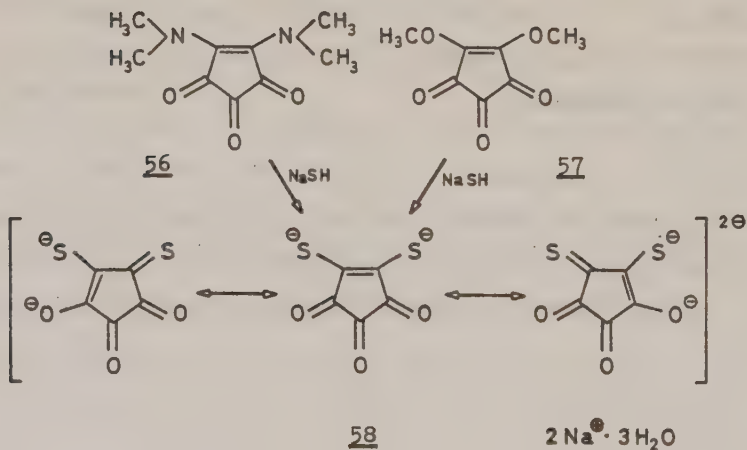


Abb. 13: ^{13}C -NMR-Spektrum (25,2 MHz) des Salzgemisches aus 48 und 46, gemessen in D_2O , Dioxan ($\delta = 67,40$ ppm) als inn. Standard

6.3. Synthese eines gemischten „Oxo-thioxo-kohlenstoffs“ der Krokonsäure

Die erfolgreich verlaufende Sulphydrolyse von QS-amiden und Thio-QS-amiden legte nahe, nach dem gleichen Reaktionsprinzip auch „Oxo-thioxo-kohlenstoffe“ des nächst höheren Homologen von Quadratsäure, der Krokonsäure, herzustellen.

Es zeigte sich, daß sowohl Krokonsäure-bis(dimethylamid) 56 ⁴⁹⁾ als auch Krokonsäuredimethylester 57 in trockenem Ethanol mit frisch vorbereitetem Natriumhydrogensulfid glatt der Sulphydrolyse unterliegen unter Bildung des tiefvio-
letten 1,2-Dithiokrokonats 58, das als Natriumsalz mit



drei Molekülen Kristallwasser kristallisiert. Neben einer breiten vom Kristallwasser herrührenden Bande bei 3500 cm^{-1} finden sich im IR-Spektrum von 58 zwei sehr starke Banden im Carbonylschwingungsbereich bei 1664 und 1563 cm^{-1} und eine starke Absorption bei 1300 cm^{-1} , die möglicherweise wiederum Vibrationsschwingungen des $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Systems zuzuordnen ist, eine Aussage, die durch detaillierte Spektralanalyse jedoch noch zu belegen wäre.

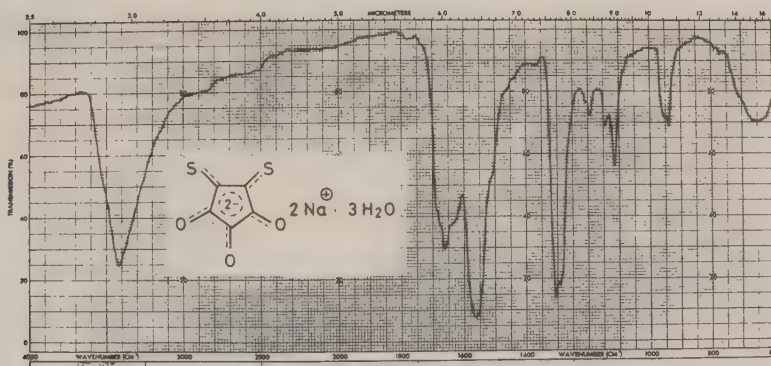


Abb. 14: IR-Spektrum (KBr) von 58

Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich erwartungsgemäß drei Signale, zwei für die CO -Kohlenstoffatome bei $\delta_{\text{C=O}} = 187,5$ bzw. $184,7\text{ ppm}$ und eins bei tieferem Feld $\delta_{\text{C-S}} = 204,8\text{ ppm}$ für die zwei CS -Kohlenstoffatome. Die im Spektrum gezeigte Zuordnung ergibt sich - bei aller gebotenen Vorsicht -

aus den Erfahrungen mit den Thioquadrataten, daneben deutet die geringe Intensität des Signals bei 184,7 ppm an, daß es dem C₃-Atom (s. Abb. 15) zugeordnet werden müßte. Ein chemischer Strukturbeweis für 58 konnte auf folgendem Wege erbracht werden: Durch Zugabe von Silbernitratlösung zur wäßrigen Lösung von 58 erhält man das schwerlösliche Silbersalz 58b, das, in Nitromethan suspendiert, durch

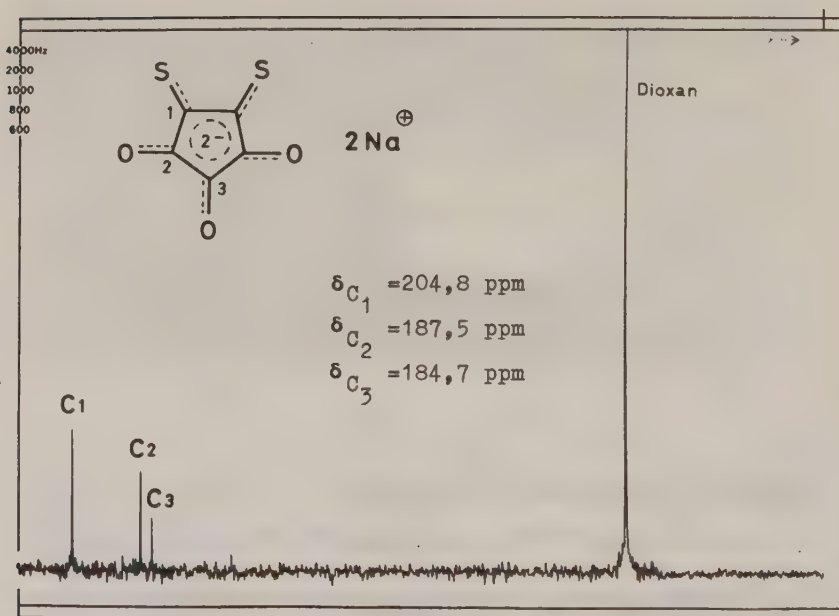
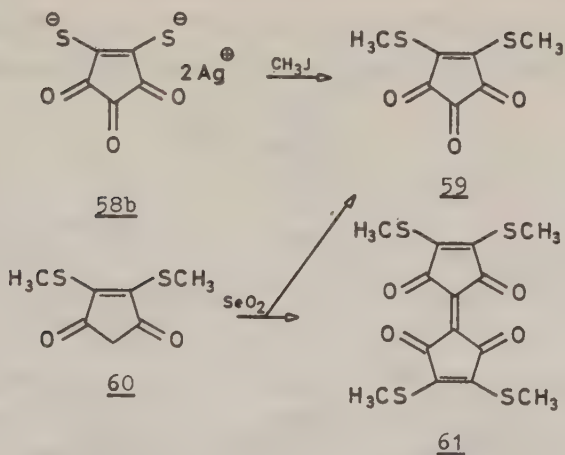


Abb. 15: ^{13}C -NMR-Spektrum (20 MHz) von 58, gemessen in D_2O , Dioxan ($\delta = 67,40 \text{ ppm}$) als inn. Standard

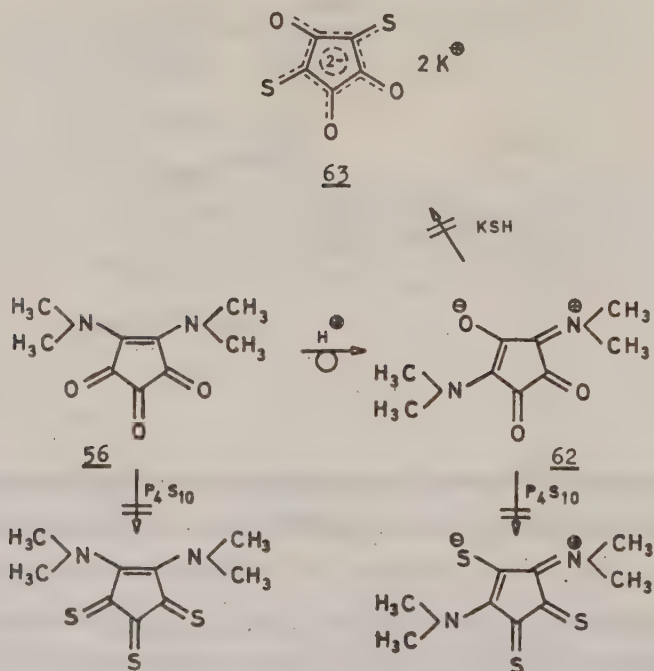
Methyljodid in guter Ausbeute an beiden Schwefelatomen methyliert werden kann zum 4,5-Dimethylmercaptocyclopententriion 59.

Der tiefrote Dithiolester der Krokonsäure konnte daneben auch aus dem Dithiolester der Ketoreduktinsäure 60 durch Oxidation mit Selendioxid gewonnen werden. Als Nebenprodukt erhält man bei dieser Reaktion das violett gefärbte elektronenarme Olefin 61, das aus der „Kondensationsreaktion“ von 59 mit 60 resultiert.



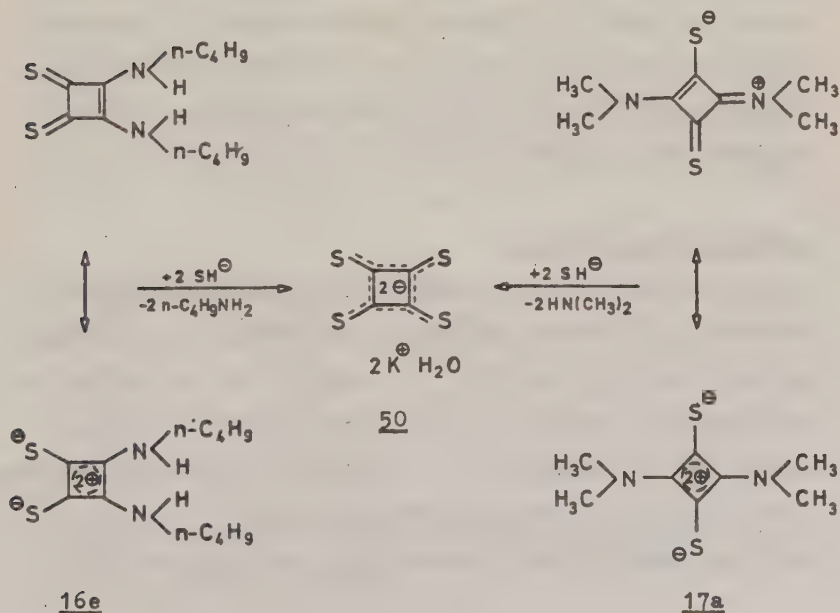
Alle weiteren Versuche, neben 58 noch andere Thiokrokonnate herzustellen, führten bisher nicht zum Erfolg. Zunächst scheiterten Versuche zur Synthese von Thioamiden der Krokonsäure, gleichgültig ob man das Krokonsäure-4,5-bis(dimethylamid) 56 oder das daraus durch säurekataly-

sierte Umlagerung herstellbare 3,5-Analogen 62 nach dem in der Quadratsäurereihe so erfolgreichen Phosphor-V-sulfid Verfahren umsetzte. Aber auch die Sulphydrolyse von 62, die das 1,3-Dithiokrokonat 63 erwarten ließ, gelang bisher nicht. Möglicherweise ist das Krokonsäure-3,5-bis(dimethylamid) 62 nicht das geeignete Ausgangsmaterial zur Synthese weiterer Thiokrokonate, oder aber 1,3-Dithiokrokonate sind für eine Isolierung zu instabil, wie zahlreiche Versuche lehrten.



7.0. Synthese und Struktur des Schwefelanalogs des Quadratsäure-dianions

Die leicht verlaufende nucleophile Verdrängung der Dimethylaminogruppe im QS-2,4-bis(dimethylamid) 13a bzw. im Monothio-QS-2,4-bis(dimethylamid) 15a ermutigte dazu, das stark polare 1,3-Dithio-QS-bis(dimethylamid) 17a ebenfalls der Sulphydrolyse zu unterwerfen, mit dem Ziel, den ersten „Thioxokohlenstoff“ zu synthetisieren, in dem alle Sauerstoffatome des Quadrats durch Schwefel substituiert sind. Tatsächlich erfolgt mit frisch bereitetem Kaliumhydrogensulfid in ethanolischer Lösung schon nach kurzzeitigem Erhitzen vollständige Amins substitution,



kenntlich an der sehr bald nach Reaktionsbeginn einsetzen-
den Kristallisation des intensiv gelben Kaliumsalzes der
Tetrathioquadratsäure 50, das in nahezu quantitativer Aus-
beute anfällt. Noch leichter entsteht 50, wenn man statt
des Bisamids 17 das 1,2-Dithio-QS-bis(butylamid) 16e unter
sonst gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur der Sulphy-
drolyse unterwirft.

Aus der Elementaranalyse und der Bestimmung des Wasserge-
haltes geht hervor, daß 50 ein Molekül Kristallwasser ent-
hält, das es beim Erhitzen auf oberhalb 110°C langsam ver-
liert. Dabei entsteht ein zunächst tiefrotes, später
schwarzviolettes, stark hygroskopisches, wasserfreies Salz,
das sich bis 350°C nicht zersetzt und sich beim Erkalten
an der Luft unter Wasseraufnahme sehr schnell in die was-
serhaltige gelbe Modifikation zurückverwandelt. Ähnliche
Farbspiele lassen sich beobachten, wenn man 50 unter Feuch-
tigkeitsausschluß synthetisiert und anschließend geringe
Mengen Wasser zufügt.

Spektroskopische Daten:

Seine tiefgelbe Farbe verdankt das $C_4S_4^{2-}$ -dianion einem
intensiven, längstwelligem Absorptionsmaximum im sichtbaren
Bereich, das sich, wie Abb. 16 verdeutlicht, von 388-430 nm
erstreckt. Ein zweiter, sehr breiter Absorptionsbereich
wird um 300 nm registriert, ein dritter bei 230 nm. Zum Ver-
gleich sind die Elektronenspektren von 46, 47 und 49 zu-
sätzlich eingezeichnet. Dadurch wird deutlich, wie mit

steigender Substitution der Sauerstoff- durch Schwefelatome eine bathochrome Verschiebung einhergeht, und daß ein Quadratat mit zwei Schwefelatomen in 1,3-Position, wie 47, bei längeren Wellenlängen absorbiert als eins mit zwei benachbarten Schwefelatomen wie in 46.

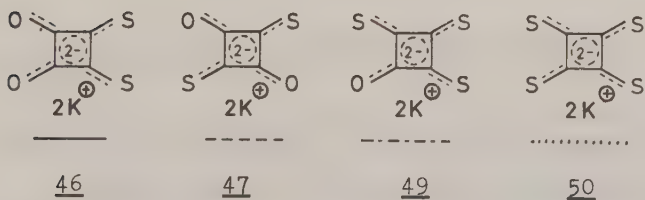
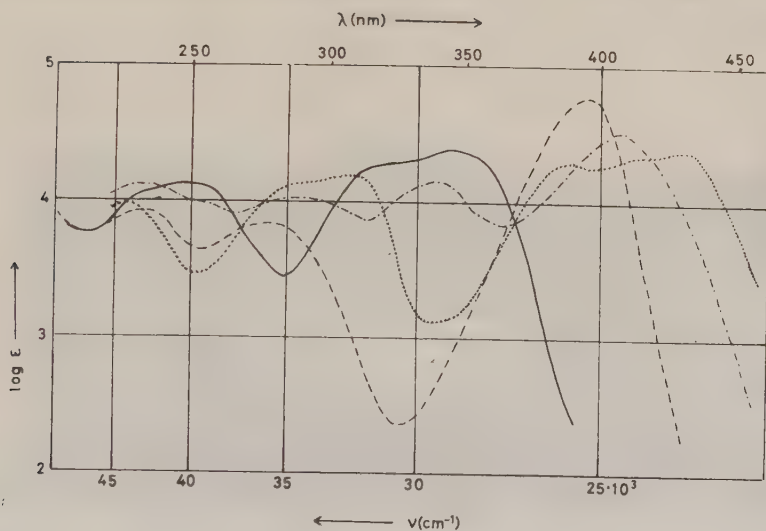


Abb. 16: Elektronenspektren von 46, 47, 49 und 50,
gemessen in H_2O

Infolge der hohen Symmetrie von 50 findet man im IR-Spektrum (s. Abb. 17) erwartungsgemäß nur sehr wenige Banden. Neben der vom Kristallwasser herrührenden Absorption bei 3470 cm^{-1} fällt die breite Bande bei 1239 cm^{-1} auf, die nach D. Coucouvanis ^{35g}) einer Vibrationsschwingung des C=C=S-Systems zugeordnet werden kann, während zwei Banden bei 760 und 750 cm^{-1} von C=S-Valenzschwingungen herrühren sollen.

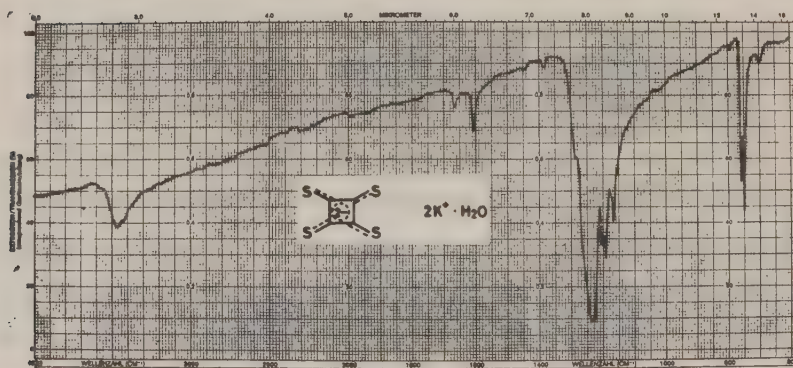
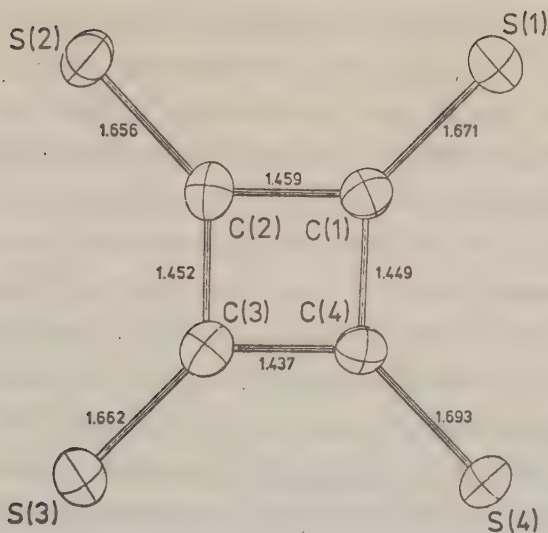


Abb. 17 : IR-Spektrum (KBr) von 50

In dem in Wasser aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum (Dioxan als innerem Standard) findet man nur ein Signal bei $\delta = 229,1\text{ ppm}$ als Kriterium für eine symmetrische Struktur von 50 und die Äquivalenz aller vier C-Atome.

Eingehende Informationen über Bindungsverhältnisse im



Bindungslängen

C-C = 1,448 Å

C-S = 1,663 Å

Bindungsordnung

n = 1,25

n = 1,5

Abb. 18 : Projektion des $C_4S_4^{2-}$ -dianions auf die Molekülebene. Die Ellipsoide für die thermischen Schwingungen geben die 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die großen Ziffern entsprechen der Atombezeichnung, die kleinen den korrigierten Atomabständen.

Tetrathioquadrat-dianion 50 sollte eine Röntgenstrukturanalyse erbringen, die freundlicherweise von R.Allmann und T.Debaerdemaeker durchgeführt wurde. Bei einer planaren und vollständig delokalisierten Struktur sollte man analog dem Quadrat ⁵⁰⁾ für alle vier C-C-Bindungen, aber gleichermaßen auch für alle vier C-S-Bindungen jeweils gleiche Bindungslängen erwarten. Folgerichtig sollten dann auch alle CCC-Bindungswinkel 90° und die CCS-Bindungswinkel 135° betragen, so daß ein Anion mit D_{4h} -Symmetrie resultiert. Diese Annahmen können weitestgehend bestätigt werden. Innerhalb der Fehlergrenze findet man die C-C- bzw. C-S-Bindungslängen gleich lang. Die gemittelten Abstände betragen für C-C 1,448 und für C-S 1,663 Å, die Winkel um C 90° bzw. 135° (s. Abb. 18). Aus den Bindungslängen lassen sich die Bindungsordnungen der C-C- bzw. C-S-Bindung ermitteln, wenn man die in Abb. 19 gezeigten Diagramme von Allmann ⁵¹⁾ bzw. Trinajstić ⁵²⁾ in Anwendung bringt. Für 50 resultieren dann Bindungsordnungen von $n_{C-C}=1,2$ bzw. $n_{C-S}=1,6$, die ungefähr den erwarteten Bindungsordnungen von $n_{C-C}=1,25$ bzw. $n_{C-S}=1,5$ entsprechen. Der C-C-Abstand würde dann 1,43 Å betragen, ohne Berücksichtigung der allgemein zu beobachtenden Bindungsverlängerung in Vierringen. Die C-S-Abstände in 50, aber auch die C-O-Abstände im Kalium-quadrat entsprechen in etwa Bindungsordnungen von $n=1,5$. Man würde dann Bindungslängen von etwa 1,70 Å (C-S) bzw. 1,29 Å (C-O) erwarten. Von der Packung des $C_4S_4^{2-}$ -Anions im Kristall erhält man ein klares Bild, wenn man sie mit

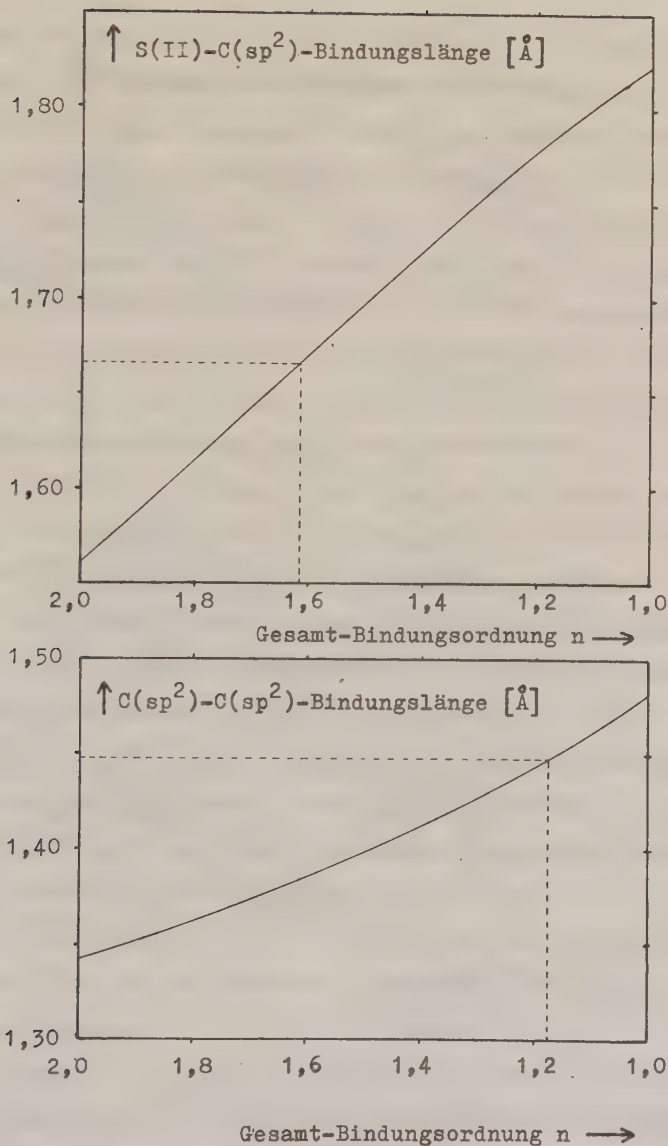
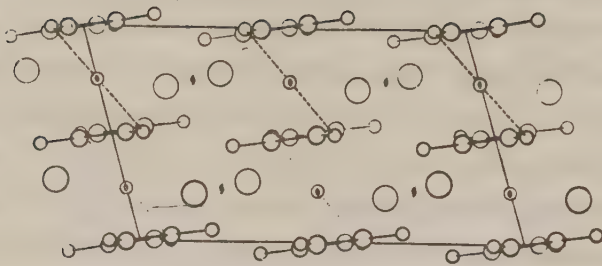
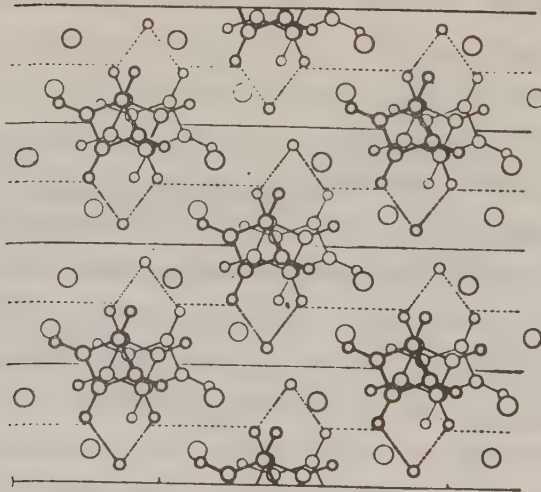


Abb. 19: Abhängigkeit der Gesamt-Bindungsordnung n von den Bindungslängen A) der S(II)-C(sp²)-Bindung und B) der C(sp²)-C(sp²)-Bindung



○ Kalium
○ Kohlenstoff



○ Kalium
○ Kohlenstoff
○ Sauerstoff

Abb. 20: Struktur des $K_2 [C_4O_4] \cdot H_2O$ ⁵⁰⁾ (gestrichelte und gepunktete Linien deuten Wasserstoffbindungen an)
a) Seitenansicht der Quadratstapel
b) Die Quadratstapel von oben gesehen

der des Quadrats $K_2[C_4O_4] \cdot H_2O$ vergleicht ⁵⁰⁾. Abbildung 20 deutet an, daß die einzelnen Quadrat-dianionen wie Platten übereinander gestapelt sind. Die einzelnen Platten sind jeweils durch ein Wassermolekül miteinander über Wasserstoffbindungen verzahnt, so daß stabförmige Gebilde übereinanderliegender Anionen entstehen. Um diese negativ geladenen Stäbchen formieren sich die positiven Kaliumionen wie an der Oberfläche eines imaginären Zylinders. Obwohl alle Anionen nahezu parallel angeordnet sind, sind die Zentren übereinanderliegender Platten gegeneinander verschoben, wie in Abb. 20b deutlich wird, in der man die Stapel, die man in Abbildung 20a von der Seite sieht, von oben betrachtet. Man erkennt deutlich, wie der zentrale anionische Stapel von Kaliumionen eingekreist ist. Diese Gruppierung ergibt eine typische Ionenstruktur in zwei Dimensionen mit abwechselnden Zentren positiver und negativer Ladung. Abbildung 21 macht deutlich, daß auch für das Thioanalogon des Quadratsäure-dianions 50 das Phänomen der Stapelung und der gegenseitigen Versetzung der quadratischen Platten auftritt. Zusätzlich tritt aber eine Neigung der leicht schüsselförmig durchgebogenen Anionen ein, so daß das Bild nicht so klar und einleuchtend wirkt wie in Abbildung 20 für das Quadrat.

Erwähnenswert ist, daß sich übereinanderliegende Anionen im Kristall soweit nähern, daß die Möglichkeit zur Bildung von Charge-transfer-Komplexen gegeben ist, was durch die gegenseitige Versetzung der Anionenzentren noch begünstigt

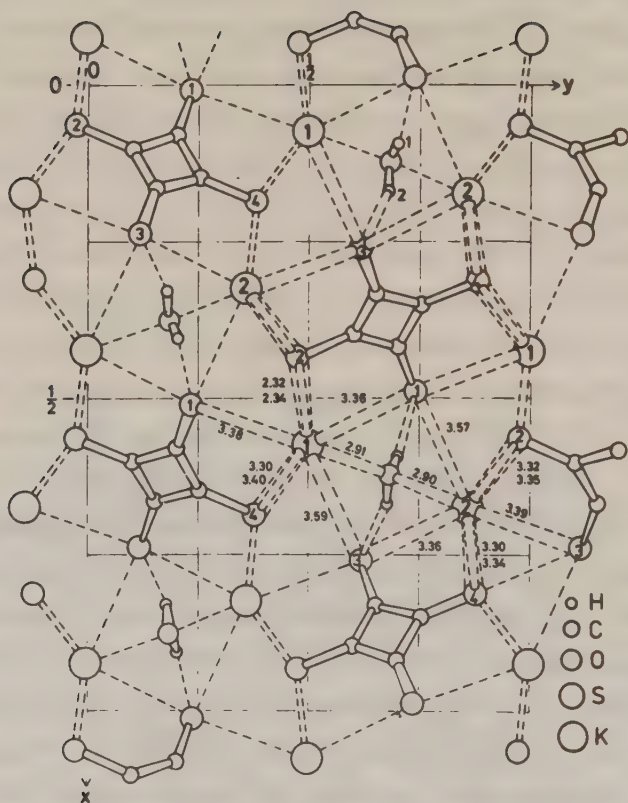
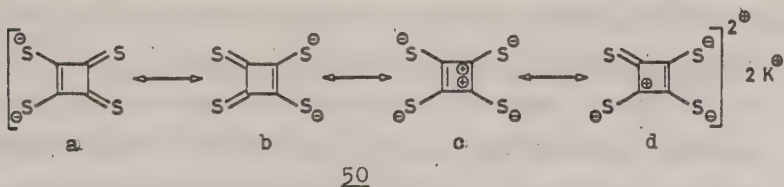


Abb. 21: Struktur von $K_2[C_4S_4] \cdot H_2O$ 50, projiziert auf die xy-Ebene. Die Bindungen zu K sind gestrichelt gezeichnet und die Bindungslängen in Å angegeben

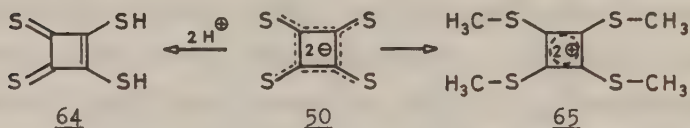
wird ⁵⁰⁾. Durch Charge-transfer-Komplexbildung könnte auch die intensive Farbvertiefung gedeutet werden, die beim Erhitzen von 50 auf über 110°C auftritt. Die dadurch hervorgerufene Entfernung des Kristallwassers aus 50 sollte die Annäherung übereinanderliegender Anionen verbessern und den Charge-transfer von einem Zentrum hoher Elektronendichte eines Anions - vornehmlich am Schwefel - auf das positive Zentrum des Vierrings eines darüberliegenden Anions erleichtern. Zur Bestätigung dieser Annahme wäre jedoch eine Strukturanalyse des kristallwasserfreien Tetrathio-quadrats erforderlich.

7.1. Chemische Eigenschaften von $K_2 [C_4S_4] \cdot H_2O$

Geht man von der Voraussetzung aus, daß von den für 50 formulierbaren Grenzstrukturen 50c einen hohen Anteil am Grundzustand von 50 besitzen sollte - wegen der geringen Neigung des Schwefels, Doppelbindungen vom Typ $3p\pi - 2p\pi$ mit dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff einzugehen - , dann müßte man erwarten, daß elektrophile Reagenzien am Schwefel, nucleophile am Kohlenstoff angreifen. Demzufolge wurde 50 mit starken Mineralsäuren oder Alkylierungsreagenzien



umgesetzt, um zum Schwefelanalogen der Quadratsäure 64 oder dem resonanzstabilisierten Cyclobutendylium-dikation 65 zu gelangen, das gleichzeitig Hückelaromatizität besitzt. Alle unter diesem Aspekt unternommenen Versuche führten jedoch nicht zum gewünschten Erfolg.

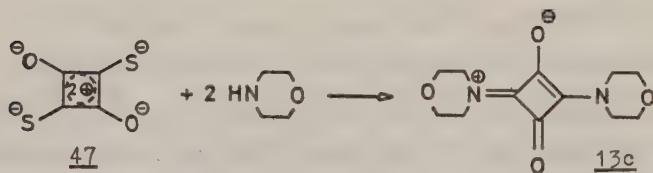
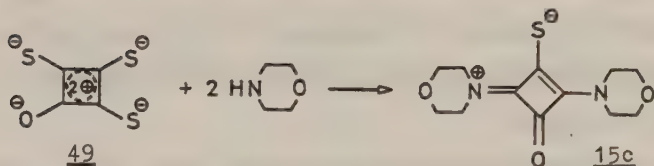
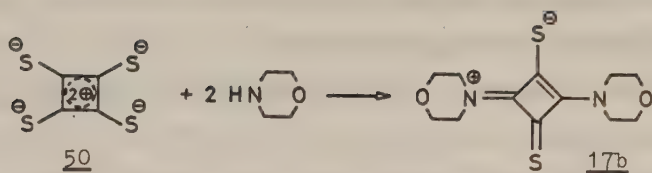


Säuert man eine wässrige Lösung von 50 mit verdünnter Mineralsäure an, so erhält man als Niederschlag ein in Wasser, aber auch in den gängigen organischen protischen und aprotischen Lösungsmitteln schwer lösliches gelbes Pulver. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß es sich nicht um das Thio-analogon der Quadratsäure handeln kann, das auf Grund der geringen Neigung des Schwefels zu S-H.....S-Wasserstoffbindungen zumindest in aprotischen Lösungsmitteln bessere Löslichkeit besitzen sollte als Quadratsäure. Wahrscheinlich addieren sich die im stark sauren Medium gebildeten SH-Gruppen an die polaren C=S-Funktionen unter Bildung polymerer Halbmercaptale; daneben sind auch Polymerisationsreaktionen denkbar, wie sie für Thiocarbonylfunktionen typisch sind ³⁶⁾. Zusätzlich können auch Oxidations-

reaktionen durch Luftsauerstoff und Hydrolysereaktionen nicht ausgeschlossen werden. Der Polymerisationsprozeß ist teilweise reversibel. Nach Zugabe von wäßriger Kalilauge zu einer wäßrigen Suspension des Polymeren erfolgt partielle Auflösung. Aus der gewonnenen Lösung kann 50 UV-spektroskopisch identifiziert werden. Die genaue Charakterisierung des nach Ansäuern wäßriger Lösungen von 50 erhaltenen Reaktionsproduktes bedarf jedoch noch weiterer eingehender Untersuchungen, um ein abschließendes Urteil fällen zu können.

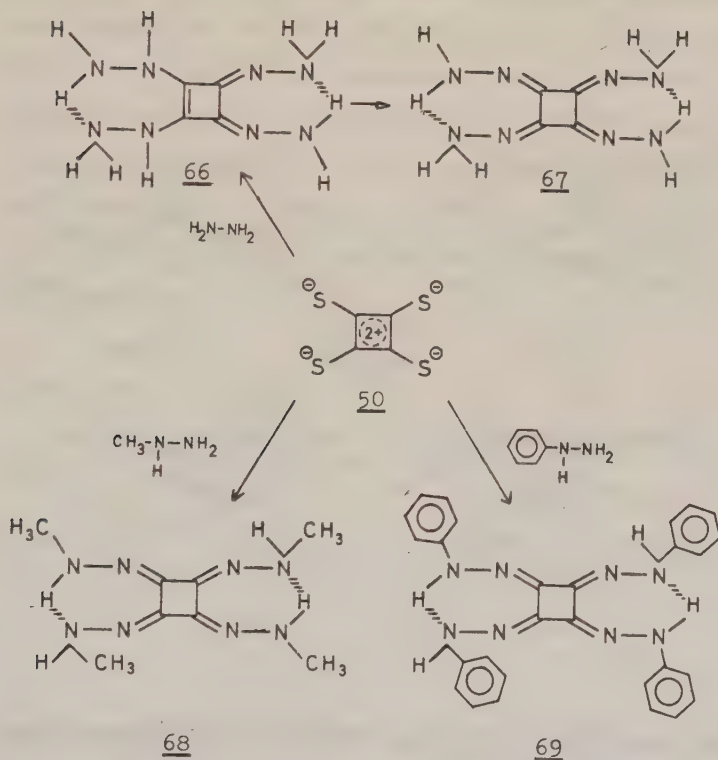
Auch Alkylierungsreaktionen mit Methyljodid oder „ Magic methyl “ (FSO_3CH_3), aber auch sterisch anspruchsvollem tert.-Butylchlorid führten nicht zu identifizierbaren Reaktionsprodukten, so daß das angestrebte Ziel, die Synthese von Verbindungen des Typs 65, bisher nicht erreicht werden konnte.

Erfolgreicher verliefen hingegen Reaktionen mit nucleophilen Reagenzien. In Umkehrung der Sulphydrolysereaktion von QS-amiden und -thioamiden wurden gemäß folgender Umsetzungsgleichung 50, 49 und 47 in wäßriger Lösung mit überschüssigem Morpholin umgesetzt, wobei in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden QS-2,4-bis(morpholide) 17b, 15c und 13c gewonnen werden konnten. Analoge Umsetzungen lassen sich auch mit Piperidin und Pyrrolidin erfolgreich durchführen.



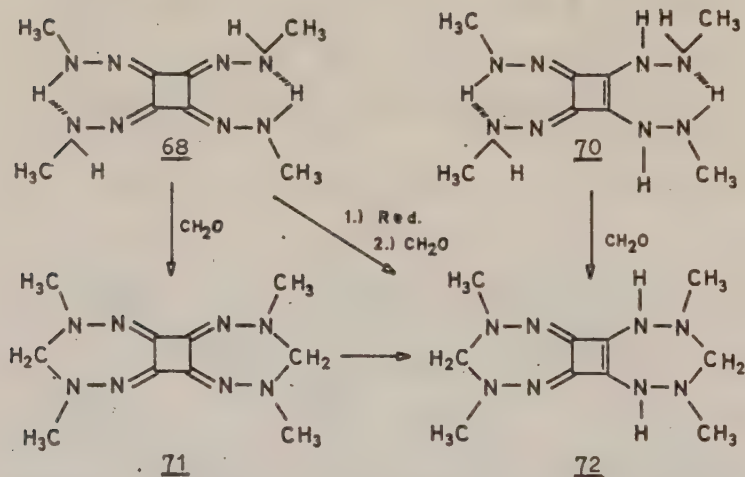
Setzt man statt Morpholin Hydrazin oder substituierte Hydrazine als nucleophile Reagenzien ein, so bleibt die Reaktion nicht etwa auf der Stufe der zu erwartenden bisher unbekannten QS-2,4-bis(hydrazide) stehen. Im Falle von 50 als Edukt und mit Hydrazinhydrat als Reagenz werden alle Schwefelatome nucleophil verdrängt. Dabei entsteht auch nicht das QS-bis(hydrazidin) 66, sondern dessen Oxidationsprodukt, das bisher unbekannte Tetrahydrazon 67 des Cyclobutatetraons C_4O_4 . Die gleiche Reaktion findet auch statt, wenn man Phenyl- oder Methylhydrazin mit 50 oder aber mit 16e bzw.

17a umgesetzt; es entstehen in guten Ausbeuten die Hydrazone 68 und 69.



Von den isolierten Tetrakis-hydrazonen 67-69 zeigt nur 68 ausreichende Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, so daß es eingehender untersucht werden konnte.

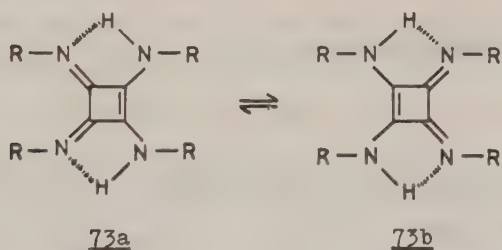
Das Problem war, zu entscheiden, ob tatsächlich ein Tetra-
kis-hydrazon 68 oder dessen Reduktionsprodukt 70 vorlag,
das aus der Umsetzung von 50 oder 16e bzw. 17a mit Methyl-
hydrazin eigentlich zu erwarten war.



Im Massenspektrum (Abb. 22) deutet der Molmassenpeak von $m/e=224$ an, daß 68 die richtige Struktur des Reaktionsproduktes widerspiegelt. Zudem findet man im ^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel CDCl_3) zwei Protonensorten registriert - ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 6,4$ ppm für die vier NH-Protonen und ein scharfes Signal bei $\delta = 3,12$ ppm für die

vier N-CH₃-Gruppen - was auf eine symmetrische Struktur hinweist und auch für 68 spricht.

Auch das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 23) spricht für 68, da es nur zwei Signale aufweist; bei δ = 140,3 ppm für die Vier-ring-C-atome und bei 38,2 ppm für die N-CH₃-Kohlenstoff-atome. Für 70 sollte man schon aus Symmetriegründen mehrere Signale erwarten. Die Beweiskraft des ¹³C-NMR-Spektrums wird etwas eingeschränkt durch eine denkbare schnelle Tautomerisierung von 73a ⇌ 73b; trotzdem ist Struktur 68 gegenüber diesen Alternativen anhand der aufgezeigten Kriterien zu favorisieren.



68 läßt sich sehr glatt mit wäßriger Formaldehydlösung in ein tricyclisches Bis-hydrazinal überführen, wie im Formelschema aufgeführt. Die Frage ist, ob die Tetrakis-hydrazonstruktur, wie in 71 dargestellt, erhalten bleibt, oder ob Formaldehyd in der Lage ist, 68 oder 71 zum QS-bis-hydrazidin 72 zu reduzieren. Auch dieses Problem ließ sich mittels spektroskopischer Daten klären.

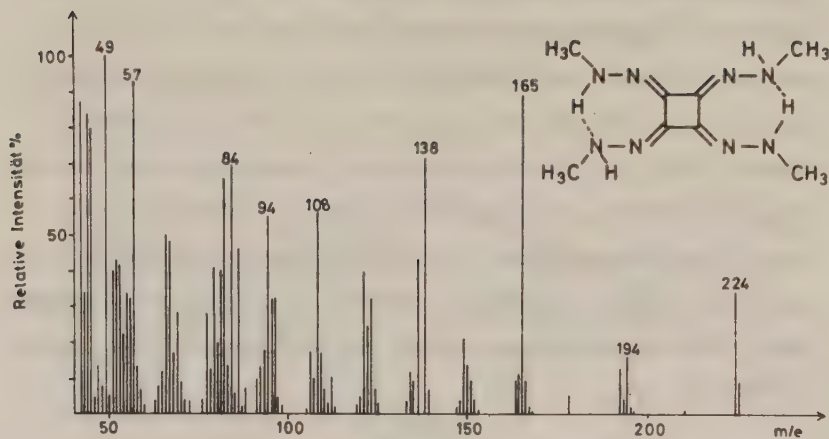


Abb. 22: Massenspektrum von **68**

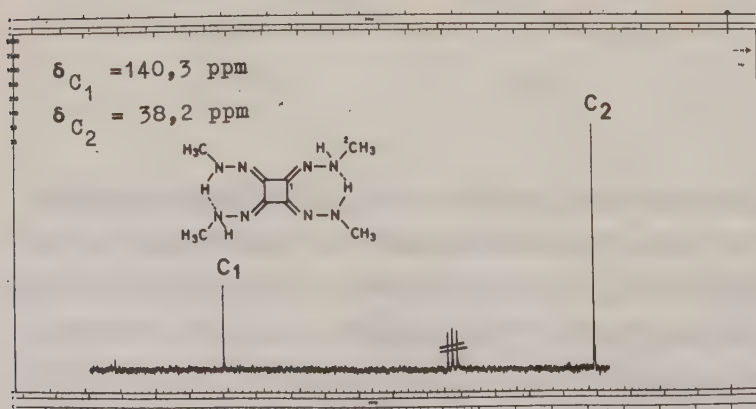
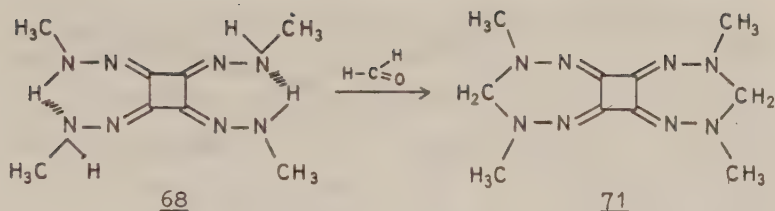


Abb. 23: ^{13}C -NMR-Spektrum (25,2 MHz) von **68** in CDCl_3



Das Massenspektrum des orangefarbenen Reaktionsproduktes aus 68 und Formaldehyd läßt eine eindeutige Entscheidung nicht zu, obwohl gemäß Abb. 24 der Molmassenpeak von 71 $m/e=248$ den Basepeak darstellt. Relativ intensiv sind jedoch daneben Spitzen bei $m/e=249$ bzw. $m/e=250$, der Molmassenpeak für 72. Auch das IR-Spektrum (Abb. 25) zeigt um 3400 cm^{-1} eine verbreiterte Bande, wie sie für $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbindungen, in 72 durchaus denkbar, vorkommen können, so daß anhand dieser Daten 72 nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden kann.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel CDCl_3) finden sich jedoch keine Anzeichen für NH -Protonen. Es werden lediglich zwei Singulettts bei $\delta=4,25$ und $3,22$ ppm registriert, die von den Methylen- bzw. N -Methylprotonen verursacht werden. Demzufolge fungiert Formaldehyd offensichtlich nur als ringbildendes und nicht als reduzierendes Agens. Dem Reaktionsprodukt aus 68 und Formalin ist also Struktur 71 zuzuordnen, wie das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 26) bestätigt.

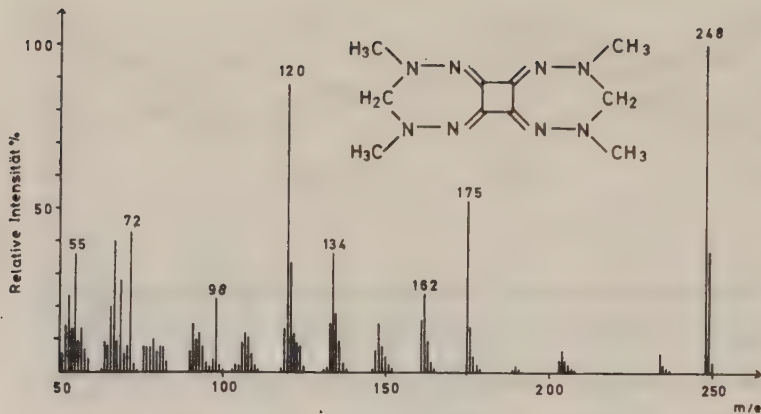


Abb. 24: Massenspektrum von 71

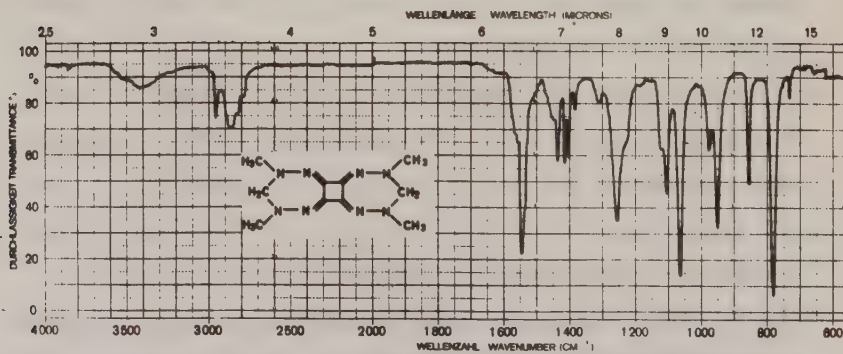


Abb. 25: IR-Spektrum (KBr) von 71

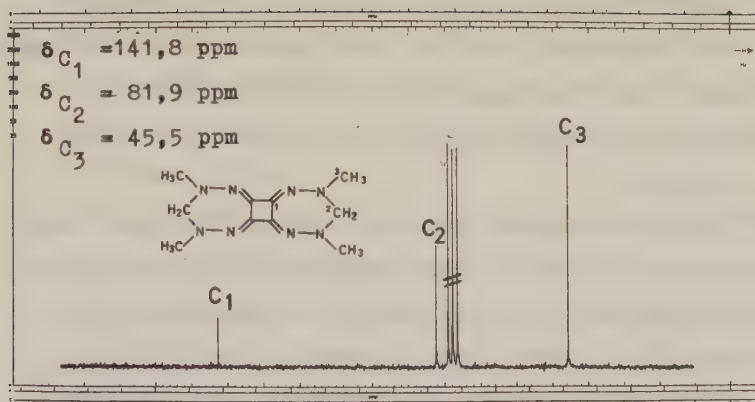


Abb. 26: ^{13}C -NMR-Spektrum (25,2 MHz) von 71 in CDCl_3

Man findet drei Signale, die, wie im Spektrum angegeben, zugeordnet werden können.

Zusammenfassung

- 1.) Quadratsäure-3,4-bisamide lassen sich nach der Phosphor-V-sulfid Methode in guten Ausbeuten in 1,2-Dithio-QS-bisamide überführen, wenn man das Reagenz im Überschuß anwendet. Bei Umsetzung äquimolarer Mengen entstehen schlecht trennbare Gemische von Mono- und Dithio-QS-bisamiden.
- 2.) 1,3-Dithio-QS-bisamide können nach dem Phosphor-V-sulfid Verfahren nur in Ausnahmefällen rein erhalten werden. Geeignete Synthesemethoden für verschieden substituierte 1,3-Dithio-QS-bisamide stellen die Aminaus-tauschreaktionen mit sekundären Aminen am 1,3-Dithio-QS-bis(dimethylamid) dar bzw. die aminkatalysierte in-ter-molekulare Umlagerung von 1,2- in die thermodyna-misch stabileren 1,3-Dithio-QS-bisamide.
Anhand physikalisch-chemischer und spektroskopischer Kriterien können 1,2- und 1,3-Dithio-QS-bisamide leicht unterschieden werden.
- 3.) Additions-Eliminierungs-Reaktionen an 1,2- und 1,3-Dithio-QS-bisamiden mit Nucleophilen wie Wasser, Schwefelwasserstoff oder dem Anion des Malondinitrils füh-ren zu pharmakologisch interessanten Varianten des Mo-niliformins, dem Kaliumsalz der Semiquadratsäure. Dabei wird jeweils nur eine Aminfunktion aus dem Molekül ver-drängt unter Bildung resonanzstabilisierter Monoanionen.
- 4.) Nach dem gleichen Reaktionsprinzip der nucleophilen Ver-drängung von Dimethylaminfunktionen in QS-amiden oder

Mono- bzw. Dithio-QS-bisamiden gelingt mit frisch bereiteten alkoholischen Lösungen von Kalium- bzw. Natriumhydrogensulfid in der Reihe der Quadrata die Synthese aller denkbaren Varianten der gemischten Oxo-thioxo-kohlenstoffe, die durch spektroskopische Methoden, insbesondere durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie, charakterisiert werden.

- 5.) Auch Krokonsäurederivate wie Ester oder Bisamid unterliegen der Sulfhydrolyse unter Bildung eines gemischten Oxo-thioxo-kohlenstoffs mit den beiden Schwefelatomen in vicinaler Stellung. Ein chemischer Strukturbeweis gelingt durch Überführung in das Silbersalz und anschließender Alkylierung zum Krokonsäuredithiolester, der auch zugänglich ist, wenn man den erstmals dargestellten Dithiolester der Ketoreduktinsäure mit Selen-dioxid in Dioxan oxidiert.
- 6.) Mit 1,2- bzw. 1,3-QS-bisamiden als Edukte gelingt im Zuge einer Sulfhydrolyse erstmals die Synthese des reinen Thioxokohlenstoffs der Quadratsäure, der als Kaliumsalz mit einem Molekül Kristallwasser kristallisiert. Spektroskopische Daten zeigen, daß auch das Tetrathioquadrat ein symmetrisches, delokalisiertes π -System darstellt. Während elektrophile Reagenzien die Delokalisierung aufheben mit Polymerisation als Folgeerscheinung, erhält man mit Nucleophilen definierte Reaktionsprodukte, mit Aminen 1,3-Dithio-QS-bisamide, mit Hydrazinen unter gleichzeitiger Oxidation Tetrakis-hydrazone des Cyclobutatetraons.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Linström-Gerät ermittelt und sind unkorrigiert angegeben.

Die IR-Spektren wurden mit den Infrarotspektrophotometern LEITZ-UNICAM SP 200 G und PERKIN-ELMER 521 und 281 registriert.

Die ^1H -NMR-Spektren (60 MHz) wurden mit einem VARIAN T 60 -A Spektrometer aufgenommen.

Für Aufnahme und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. R. Matusch vom Pharmazeutischen Institut der Universität Marburg. Die Spektren wurden mit einem VARIAN XL 100-15 Spektrometer mit NICOLET TT 100-Rechnersystem (20 k-Version) und mit einem VARIAN CFT 20 Spektrometer mit Rechner 16 k- Version vermessen.

Bei den NMR-Spektren ist die chemische Verschiebung der Signale zu tieferem Feld gegenüber Tetramethylsilan als innerem Standard in ppm angegeben (δ -Skala).

(s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multipllett, mc = zentriertes Multipllett)

Die Elektronenspektren wurden mit einem ZEISS-PMQ 3 Photometer gemessen (s = Schulter).

Die Massenspektren wurden zum Teil mit einem VARIAN-MAT CH 5-Gerät des Organisch-chemischen Instituts der TU Hannover, von Herrn Dr. Johannes mit einem FINNIGAN GCMS - System 1015 D mit MS-Datensystem 6000 des Staatlichen Veterinäruntersuchungsamtes in Hannover und mit einem

VARIAN CH 7 mit Datensystem SS 100 MS (Probenaufnahme mittels Totalverdampfung) des Instituts für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund von Herrn Dr. Paschold aufgenommen.

Den aufgeführten Herren und Institutionen möchte ich für die bereitwillige Hilfestellung herzlich danken.

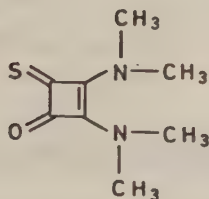
Die Elementaranalysen für die C,H-Werte wurden bei den mikroanalytischen Laboratorien Bernhardt, Elbach und Pascher, Bonn durchgeführt. Für die N-Analysen benutzten wir das EA 415-0 Verbrennungsteil und dem Azotomaten der Firma HERAEUS, Hanau.

Für die präparative Schichtchromatographie wurde Kieselgel WOELM, Aktivitätsstufe 1, verwandt.

Frau M. Mayer danke ich für geschickte analytische und experimentelle Mitarbeit.

Herrn A. Rosenthal danke ich für die Mithilfe bei der Anfertigung der Photographien der Spektren.

3,4-Bis(dimethylamino)-2-thioxo-cyclobutenon 14a



Die Lösung von 1.7 g (10 mmol) 3,4-Bis(dimethylamino)-cyclobutendion 12a in 50 ml trockenem Methylenchlorid wird mit 400 mg (1 mmol) Phosphor-V-sulfid versetzt und sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dreimaligem Ausschütteln mit je 25 ml Wasser wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die erhaltenen Kristalle (1.2 g) werden psc. durch dreimaliges Entwickeln mit Methylenchlorid an Kieselgel (Woelm, Aktivitätsstufe I) getrennt und nach Eluieren mit Methylenchlorid aus Propanol umkristallisiert.

Ferner konnten noch dunkler gelbe Kristalle von der Platte isoliert werden, bei denen es sich um 16a handelte.

Ausbeute: 360 mg (20% d.Th.) Schmp.: 143 °C

Analyse: C₈H₁₂N₂OS (184.3)

Ber.: C 52.15 H 6.56 N 15.20 S 17.40

Gef.: C 51.88 H 6.27 N 14.82 S 17.53

MS (70 eV): M⁺ = 184 m/e

IR (KBr): 2920, 1750, 1630, 1560, 1415, 1392, 1317,
1206, 996, 881/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.43$ (s, 6H, N-CH₃), 3.30 ppm (s, 6H, N-CH₃)

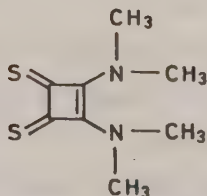
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 254 (s, 3.82), 312 (4.03),
382 nm (4.55)

3,4-Bis(amino)-cyclobuten-1,2-dithione 16a-h

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Lösung oder Suspension von 10 mmol des jeweiligen 3,4-Bis(amino)-cyclobutendions in 50 ml trockenem Methylen-
dichlorid werden 4.4 g (10 mmol) Phosphor-V-sulfid hinzu-
gefügt. Das Gemisch wird 90 Minuten bei Raumtemperatur ge-
rührt, mit 50 ml Wasser versetzt, ausgeschüttelt und die or-
ganische Phase abgetrennt. Die wäßrige Schicht wird noch
zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, die
vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrock-
net, filtriert und zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird
umkristallisiert.

3,4-Bis(dimethylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16a



Eingesetzte Menge: 1.7 g (10 mmol) QS-3,4-bis(dimethylamid)

Ausbeute: 1.4 g (70% d.Th.) Schmp.: 235 °C (Z)

Analyse: $C_8H_{12}N_2S_2$ (200.3) (Acetonitril)

Ber.: C 47.96 H 6.04 N 13.98

Gef.: C 47.65 H 6.07 N 13.70

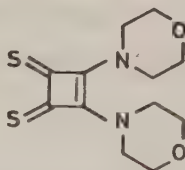
MS (70 eV): $M^+ = 200$ m/e

IR (KBr): 2925, 1695, 1580, 1398, 1346, 1305, 1199, 978/cm

1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 3.50$ ppm (s, N- CH_3)

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(lg \epsilon)$ 282 (4.22), 370 (4.37),
404 nm (4.50)

3,4-Bis(4-morpholino)-cyclobuten-1,2-dithion 16b



Eingesetzte Menge: 2.5 g (10 mmol) QS-3,4-bis(4-morpholid)

Ausbeute: 1.0 g (35% d.Th.) Schmp.: 240 °C (Z)

(Nitromethan)

Analyse: $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$ (284.4)

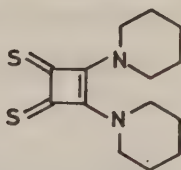
Ber.: C 50.67 H 5.67 N 9.85

Gef.: C 50.67 H 5.64 N 9.84

IR (KBr): 2965, 2910, 2845, 1685, 1564, 1366, 1305, 1260,
1241, 1111, 1057, 965/cm

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 3.97$ (m, 4H, $-\text{CH}_2-$),
 3.84 ppm (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)
 UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 284 (4.23), 372 (4.38),
 406 nm (4.51)

3,4-Bis(piperidino)-cyclobuten-1,2-dithion 16c



Eingesetzte Menge: 2.50 g (10 mmol) QS-3,4-bis(piperidid)
 Ausbeute: 2.6 g (93% d.Th.) Schmp.: 243 °C (Z)
 (Nitromethan)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ (280.5)

Ber.: C 59.96 H 7.19 N 9.99 S 22.87

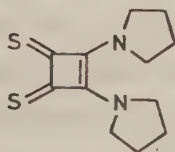
Gef.: C 59.71 H 6.93 N 9.88 S 22.58

IR (KBr): 2940, 2860, 1682, 1567, 1444, 1358, 1302, 1273,
 1230, 1211, 1106, 1019, 961, 854/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH): $\delta = 4.03$ (m, 4H, N- CH_2-),
 1.93 ppm (m, 6H, $-\text{CH}_2-$)

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 283 (4.22), 372 (4.38),
 408 nm (4.51)

3,4-Bis(pyrrolidino)-cyclobuten-1,2-dithion 16d



Eingesetzte Menge: 2.2 g (10 mmol) QS-3,4-bis(pyrrolidid)

Ausbeute: 1.71 g (68% d.Th.) Schmp.: 259 °C (Z)

(Nitromethan)

Analyse: $C_{12}H_{16}N_2S_2$ (252.4)

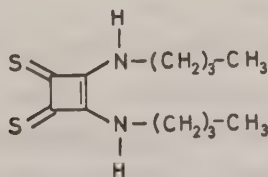
Ber.: C 57.10 H 6.39 N 11.10 S 25.41

Gef.: C 56.84 H 6.39 N 11.23 S 24.91

IR (KBr): 2980, 2865, 1688, 1545, 1447, 1369, 1304, 1242/cm

1H -NMR (CF_3COOH): δ = 4.42 (m, 4H, N-CH₂-), 3.95 (m, 4H, N-CH₂-), 2.28 ppm (m, 8H, -CH₂-)

3,4-Bis(butylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16e



Eingesetzte Menge: 2.2 g (10 mmol) QS-3,4-bis(butylamid)

Ausbeute: 2.0 g (77% d.Th.) Schmp.: 225 °C (Z)

(Methanol)

Analyse: $C_{12}H_{20}N_2S_2$ (256.4)

Ber.: C 56.20 H 7.86 N 10.92 S 25.00

Gef.: C 56.24 H 8.13 N 10.96 S 24.78

MS (70 eV): $M^+ = 256$ m/e

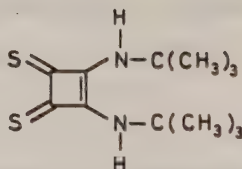
IR (KBr): 3145, 3000, 2965, 1724, 1605, 1501, 1375,

1321, 1294, 1170, 1106/cm

1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 8.36$ (m, 2H, -NH), 4.03 (m, N-CH₂-),

1.32 ppm (mc, 14H, -CH₂-CH₂-CH₃)

3,4-Bis(tert-butylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16f



Eingesetzte Menge: 2.2 g (10 mmol) QS-3,4-bis(tert-butylamid)

Entgegen der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird die Wasserphase, in der das Produkt suspendiert ist, abgetrennt, mit 25 ml Ethanol versetzt, aufgekocht und die gelben Kristalle abgesaugt.

Ausbeute: 2.0 g (78% d.Th.) Schmp.: 345 °C (Z)

(Nitromethan:DMF=1:1)

Analyse: C₁₂H₂₀N₂S₂ (256.4)

Ber.: C 56.20 H 7.86 N 10.92 S 25.00

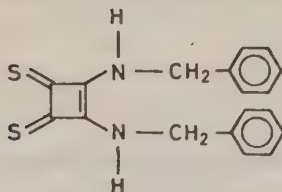
Gef.: C 56.24 H 7.83 N 10.94 S 24.57

MS (70 eV): M⁺ = 256 m/e

IR (KBr): 3235, 3180, 2980, 1682, 1551, 1488, 1366,
1304, 1194, 986/cm

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8.63 (m, 2H, -NH),
1.63 ppm (s, 18H, -CH₃)

3,4-Bis(benzylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16g



Eingesetzte Menge: 2.9 g (10 mmol) QS-3,4-bis(benzylamid)

Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde als Lösungsmittel Diglyme eingesetzt. Auf Zugabe von Wasser fällt das gewünschte Produkt aus.

Ausbeute: 3.1 g (96% d.Th.) Schmp.: 228 °C (Z)

Methanol:DMF=1:1

Analyse: $C_{18}H_{16}N_2S_2$ (324.5)

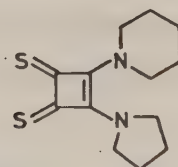
Ber.: N 8.63 S 19.76

Gef.: N 8.59 S 19.72

IR (KBr): 3235, 3175, 3120, 1708, 1586, 1500, 1450,
1422, 1291, 1253/cm

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 8.78 (m, 2H, -NH), 7.38 (m, 10 H,
arom.), 5.32 ppm (m, 4H, -CH₂-)

3-Piperidino-4-pyrrolidino-cyclobuten-1,2-dithion 16h



2.26 g (10 mmol) QS-dibutylester werden in 50 ml Ether mit 0.7 g (10 mmol) Pyrrolidin im Autoklaven 30 Minuten auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 850 mg (10 mmol) Piperidin hinzugefügt und erneut 30 Minuten auf 100 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotavapor entfernt, 5 ml frischer Ether hinzugefügt und im Kältebad auf -30 °C abgekühlt. Durch Reiben an der Glaswand wird die Kristallisation eingeleitet, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Methylendichlorid umkristallisiert.

Die so gereinigten Kristalle werden, wie auf Seite 102 angegeben, nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift geschwefelt.

Ausbeute: 0.5 g (19% d.Th.) Schmp.: 229 °C (Z)

(Nitromethan)

Analyse: $C_{13}H_{18}N_2S_2$ (266.4)

Ber.: N 10.51 S 24.07

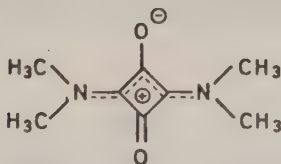
Gef.: N 10.44 S 24.13

MS (70 eV): $M^+ = 266$ m/e

IR (KBr): 2940, 1688, 1681, 1550, 1365, 1320, 1278,
1247, 1215/cm

1H -NMR (CF_3COOH): $\delta = 4.21$ (m, 8H, $N-CH_2-$),
2.15 ppm (mc, 10H, $-CH_2-$)

2,4-Bis(dimethylamino)-1-oxo-cyclobutenylium-3-olat 13a



Eine Suspension von 5.5 g (50 mmol) Quadratsäure in 100 ml DMF wird mit 9 g (200 mmol) Dimethylamin versetzt und im Autoklaven 24 Stunden auf 190 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und

die ausgefallenen Kristalle zweimal mit je 50 ml Ether gewaschen. Zur Reinigung werden die Kristalle in 100 ml Ether suspendiert, erhitzt und durch tropfenweise Zugabe von Ethanol gelöst. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle sind analysenrein.

Ausbeute: 4.0 g (48% d.Th.) Schmp.: 245 °C

Analyse: $C_8H_{12}N_2O_2$ (168.2)

Ber.: N 16.66

Gef.: N 16.84

MS (70 eV): $M^+ = 168$ m/e

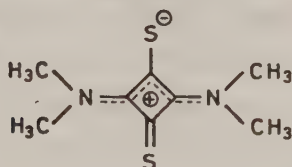
IR (KBr): 2925, 1628, 1587, 1565, 1447, 1404, 1389,
1272, 1218, 1047/cm

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.33$ ppm (s)

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(lg\epsilon)$ 276 (4.05), 332 nm (4.46)

2,4-Bis(dimethylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat

17a



Zu einer Suspension von 1.7 g (10 mmol) 2,4-Bis(dimethylamino)-1-oxo-cyclobutenylium-3-olat 13a in 50 ml Ethylenglykoldimethylether gibt man 1.8 g (4 mmol) Phosphor-V-sulfid

und 2.5 g (30 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Unter Rühren wird eine Stunde unter Rückfluß gekocht, die Lösung auf 500 ml Wasser gegossen, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Nitromethan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.8 g (40% d.Th.) Schmp.: 278 °C (Z)

Analyse: $C_8H_{12}N_2S_2$ (200.3)

Ber.: C 47.97 H 6.04 S 32.01

Gef.: C 48.10 H 6.01 S 31.75

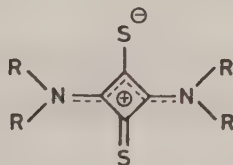
MS (70 eV): $M^+ = 200$ m/e

IR (KBr): 2920, 1585, 1452, 1390, 1334, 1214, 1175,
820, 750/cm

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.72$ ppm (s)

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(lg \epsilon)$ 278 (3.94), 352 (4.10), 430 (4.71),
496 nm (s,2.77)

2,4-Bis(amino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolate 17b-d

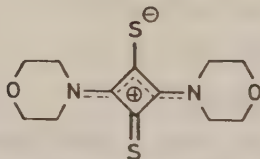


Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Man kocht 0.2 g (1 mmol) 2,4-Bis(dimethylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17a 15 Minuten in 5 ml des

entsprechenden Amins. Nach dem Abkühlen saugt man die ausgefallenen Kristalle ab und kristallisiert um.

2,4-Bis(4-morpholino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17b



Ausbeute: 0.2 g (70% d.Th.) Schmp.: 304 °C (Z)

Analyse: C₁₂H₁₆N₂O₂S₂ (284.4) (Nitromethan)

Ber.: C 50.68 H 5.67 N 9.85 S 22.55

Gef.: C 50.52 H 5.69 N 9.88 S 22.43

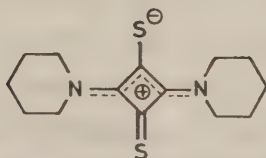
MS (70 eV): M⁺ = 284 m/e

IR (KBr): 2975, 1560, 1445, 1376, 1342, 1319, 1295,
1259, 1109, 990, 926, 849, 806/cm

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.60 (m, 8H, N-CH₂-),
3.80 ppm (m, 8H, O-CH₂-)

UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) 242 (4.29), 282 (3.93), 356 (4.19),
426 (4.70), 488 nm (2.53)

2,4-Bis(piperidino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17c



Ausbeute: 0.2 g (78% d.Th.) Schmp.: 295 °C (Z)

Analyse: C₁₄H₂₀N₂S₂ (280.5) (Acetonitril)

Ber.: C 59.96 H 7.19 N 9.99 S 22.86

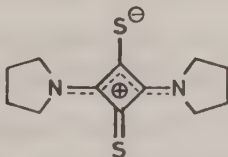
Gef.: C 59.82 H 7.01 N 9.97 S 22.53

IR (KBr): 2940, 1566, 1452, 1374, 1332, 1325, 1279,
1202, 805/cm

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.47 (m, 8H, N-CH₂-),
1.72 ppm (m, 12H, -CH₂-)

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) 284 (3.96), 350 (4.20), 430 (4.67),
496 nm (s, 2.57)

2,4-Bis(pyrrolidino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17d



Ausbeute: 245 mg (97% d.Th.) Schmp.: 290 °C (Z)

Analyse: C₁₂H₁₆N₂S₂ (252.4) (Nitromethan)

Ber.: C 57.10 H 6.39 N 11.09 S 25.41

Gef.: C 56.94 H 6.20 N 11.05 S 25.12

IR (KBr): 2980, 1555, 1445, 1376, 1307, 1122, 812/cm

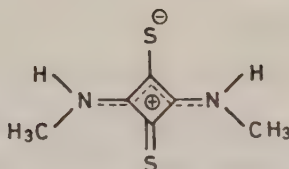
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.24 (m, 8H, N-CH₂-),

1.88 ppm (m, 8H, -CH₂-)

UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) 230 (4.30), 276 (4.01), 370 (4.16),

440 (4.66), 490 nm (s, 2.99)

2,4-Bis(methylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17e



0.5 g (2 mmol) 3,4-Bis(butylamino)-cyclobuten-1,2-di-

thion 16e werden in 10 ml Acetonitril suspendiert und

0.3 g (10 mmol) Methylamin hinzugefügt. Die sich nun auf-

klarende Lösung wird filtriert, dann wird bis zur Abschei-

dung von Kristallen etwa 5 Minuten gekocht. Die Kristalle

werden in wenig kaltem DMF gelöst und durch Zugabe von

Methanol/Ether Gemisch 1:1 wieder ausgefällt.

Die Kristalle lassen sich infolge ihrer Zersetzlichkeit

beim Erhitzen nicht besser reinigen.

Ausbeute: 230 mg (67% d.Th.) Schmp.: 218 °C (Z)

Analyse: $C_6H_8N_2S_2$ (172.3)

Ber.: N 16.26 S 37.23

Gef.: N 15.73 S 34.95

MS (70 eV): $M^+ = 172$ m/e

IR (KBr): 3180, 1585, 1461, 1440, 1376, 1301, 896, 786/cm

1H -NMR (DMSO- d_6) : $\delta = 9.16$ (m, verbr., 2H, -NH),

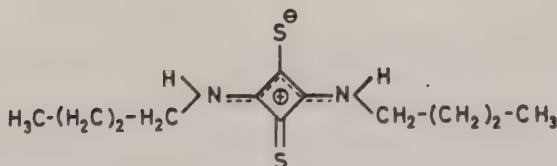
3.43 ppm (s, 6H, N-CH₃)

2,4-Bis(amino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17f-g

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

2.6 g (10 mmol) 3,4-Bis(butylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16e werden in 10 ml des entsprechenden Amins eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden die erhaltenen Kristalle umkristallisiert.

2,4-Bis(butylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17f



Ausbeute: 1.8 g (70% d.Th.) Schmp.: 165 °C (Z)
(Nitromethan)

Analyse: $C_{12}H_{20}N_2S_2$ (256.4)

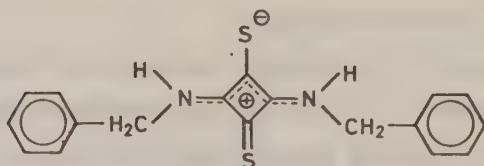
Ber.: H 7.86 N 10.92 S 25.01

Gef.: H 8.11 N 10.71 S 24.83

IR (KBr): 3180, 2960, 1596, 1462, 1306, 850, 774/cm

1H -NMR (CF_3COOH): δ = 8.02 (m, verbr., 2H, -NH), 3.97
(m, 4H, N-CH₂-) 1.48 ppm (mc, 14H)

2,4-Bis(benzylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17g



Ausbeute: 2.8 g (84% d.Th.) Schmp.: 260 °C (Z)
(DMSO:H₂O=1:1)

Analyse: $C_{18}H_{16}N_2S_2$ (324.5)

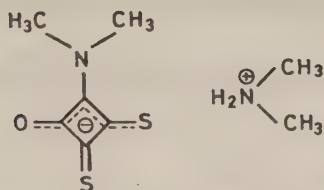
Ber.: C 66.63 H 4.97 N 8.63 S 19.76

Gef.: C 66.47 H 4.96 N 8.63 S 19.61

IR (KBr): 3175, 1594, 1455, 1360, 1301, 793/cm

1H -NMR (DMSO-d₆): δ = 10.0 (m, verbr., 2H, -NH), 7.35 (m, 10H, arom.), 5.20 ppm (m, 4H, -CH₂-)

Dimethylammonium-4-dimethylamino-1-oxo-2-thioxo-cyclo-
buten-3-thiolat 32



1.0 g (5 mmol) 3,4-Bis(dimethylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16a wird in 100 ml Wasser suspendiert und 9 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die entstandene klare Lösung wird filtriert, zur Trockne eingedampft und der kristalline Rückstand aus Nitromethan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.8 g (73% d.Th.) Schmp.: 124 °C

Analyse: $C_8H_{14}N_2OS_2$ (218.3)

Ber.: C 44.01 H 6.46 N 12.83

Gef.: C 44.22 H 6.65 N 12.98

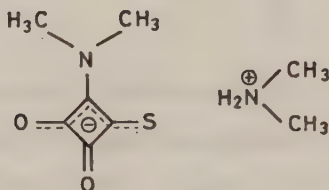
IR (KBr): 3035, 2955, 2765, 2405, 1724, 1715, 1639, 1632, 1417, 1336, 1325, 1248, 1205, 1177, 990, 927, 857, 778/cm

1H -NMR (D_2O): δ = 3.65 (s, 3H, N-CH₃), 3.35 (s, 3H, N-CH₃), 2.77 ppm (s, 6H, N-CH₃)

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 8.27 (m, verbr., 2H, N-H), 3.64 (s, 3H, N-CH₃), 3.28 (s, 3H, N-CH₃), 2.60 ppm (s, 6H, N-CH₃)

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 242 (4.01), 268 (4.06), 304 (3.78),
338 (4.21), 384 nm (4.34)

Dimethylammonium-4-dimethylamino-1,2-dioxo-cyclobuten-
-3-thiolat 34a



Man löst 1.7 g (10 mmol) 3,4-Bis(dimethylamino)-cyclobutendion 12a in 25 ml Methylendichlorid und leitet nach Zugabe von 1.0 g (10 mmol) Triethylamin 5 Minuten trockenes Schwefelwasserstoffgas ein. Nach 30 Minuten Reaktionszeit versetzt man mit 100 ml Ether und saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Die Reinigung der Kristalle erfolgt durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Ether.

Ausbeute: 2.0 g (100% d.Th.) Schmp.: 151 °C

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (202.3)

Ber.: C 47.50 H 6.98 N 13.85

Gef.: C 47.50 H 6.92 N 13.62

IR (KBr): 2975, 2775, 2430, 1766, 1747, 1612, 1595, 1554,
1400, 1202/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.38 (m, verbr., 2H, -NH), 3.65 (s, 3H, N-CH₃), 3.35 (s, 3H, N-CH₃), 2.80 ppm (s, 6H, N-CH₃)

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 308 (s, 4.10), 340 nm (4.41)

Kalium-4-dimethylamino-1,2-dioxo-cyclobuten-3-thiolat 34b

Methode a:

0.2 g (1 mmol) 2,4-Bis(dimethylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17a werden mit 112 mg (2 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Ethanol eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Ethanol, dann mit Ether gewaschen.

Ausbeute: 0.2 g (95% d.Th.)

Methode b:

0.2 g (1 mmol) des Dimethylammoniumsalzes 34a werden 10 Minuten in 10 ml Ethanol mit 112 mg (2 mmol) Kaliumhydroxid gekocht. Nach dem Abkühlen werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, in wenig Chloroform gelöst und durch Zugabe von Ether wieder ausgefällt.

Ausbeute: 0.2 g (95% d.Th.) Schmp.: 310 °C (Z)

IR (KBr): 2915, 1761, 1744, 1609, 1552, 1326, 1204, 1045, 963/cm

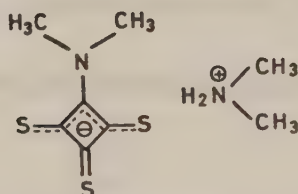
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ = 3.30 (s, 3H, N-CH₃), 3.60 ppm (s, 3H, N-CH₃)

Analyse: $\text{KC}_6\text{H}_6\text{NO}_2\text{S}$ (195.3)

Ber.: N 7.17

Gef.: N 7.29

Dimethylammonium-4-dimethylamino-1,2-dithio-cyclobu-
ten-3-thiolat 35



Methode a:

Zu einer Suspension von 0.4 g (2 mmol) 3,4-Bis(dimethylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16a in 20 ml trockenem Methylendichlorid tropft man 0.2 g (2 mmol) Triethylamin und leitet dann bei Raumtemperatur solange trockenen Schwefelwasserstoff ein, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die sofort einsetzende Kristallisation wird durch Zugabe von 20 ml Ether vervollständigt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Nitromethan umkristallisiert.

Ausbeute: 450 mg (96% d.Th.)

Methode b:

0.4 g (2 mmol) 2,4-Bis(dimethylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17a werden in 75 ml Ethanol mit 0.2 g (2 mmol) Triethylamin und einem Überschuß an Schwefelwasserstoff 12 Stunden im Autoklaven auf 120 °C erhitzt.

Die Lösung wird eingedampft, mit Methylendichlorid versetzt und die Kristallisation durch Zugabe von Ether vervollständigt. Die Kristalle werden aus Nitromethan umkristallisiert.

Ausbeute: 240 mg (51% d.Th.) Schmp.: 160 °C (Z)

Analyse: $C_8H_{14}N_2S_3$ (234.4)

Ber.: C 40.99 H 6.02 N 11.95

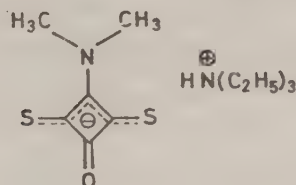
Gef.: C 41.27 H 5.95 N 11.81

IR (KBr): 3000, 2760, 1658, 1450, 1352, 1324, 1214,
1192, 801/cm

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 8.17 (m, verbr., 2H, -NH), 3.67 (s, 6H, N-CH₃), 2.58 ppm (s, 6H, N-CH₃)

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) 270 (4.15), 300 (4.07), 376 (4.26),
428 nm (4.59)

Triethylammonium-3-dimethylamino-1-oxo-2-thioxo-cyclobuten-4-thiolat 33



Eine Lösung von 1.7 g (10 mmol) 3,4-Bis(dimethylamino)-cyclobutendion 12a in 25 ml Methylendichlorid wird mit 1.14 g (10 mmol) Fluoroschwefelsäuremethylester (FSO₃CH₃)

versetzt und 15 Minuten gerührt. Nach dem Abkühlen auf -10°C versetzt man mit einer Lösung von 680 mg (20 mmol) trockenem Schwefelwasserstoff in 25 ml Methylendichlorid, fügt anschließend bei -10°C 1.0 g (10 mmol) Triethylamin hinzu, worauf die Farbe der vorher schwach gelben Lösung sofort nach orange umschlägt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, schüttelt einmal mit 25 ml Wasser aus, trennt die organische Phase ab, trocknet über Natriumsulfat und engt zur Trockne ein. Die erhaltenen Kristalle werden aus Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.1 g (77% d.Th.) Schmp.: 149°C

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$ (274.5)

Ber.: C 52.52 H 8.08 N 10.21

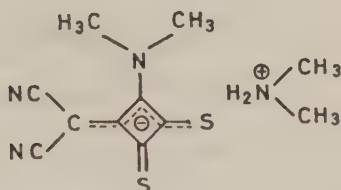
Gef.: C 52.55 H 7.91 N 10.03

IR (KBr): 2995, 2685, 1722, 1578, 1573, 1469, 1415,
1323, 1194, 805/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.92 (m, verbr., 1H, -NH), 3.71 (s, 6H, N- CH_3), 3.28 (q, 6H, N- CH_2 -), 1.33 ppm (t, 9H, C- CH_3)

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 258 (3.90), 320 (3.96),
418 nm (4.78)

Dimethylammonium-4-dicyanomethyliden-3-dimethylamino-1-thioxo-cyclobuten-2-thiolat 38



Zu einer Suspension von 0.2 g (1 mmol) 3,4-Bis(dimethylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16a in 5 ml trockenem Methylendichlorid gibt man 130 mg (2 mmol) Malondinitril und tropft dann 0.2 g (2 mmol) Triethylamin hinzu. Die Mischung löst sich auf und nach kurzer Zeit beginnen sich Kristalle abzuscheiden, die abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert werden.

Ausbeute: 1.9 g (71% d.Th.) Schmp.: 185 °C (Z)

Analyse: $C_{11}H_{14}N_2S_2$ (266.4)

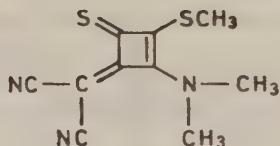
Ber.: C 49.60 H 5.30 N 21.03 S 24.07

Gef.: C 49.26 H 5.15 N 21.37 S 24.11

IR (KBr): 3095, 2195, 2175, 1688, 1526, 1422, 1332,
1287, 1185/cm

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 8.06 (m, verbr., 2H, -NH), 3.50 (m, 6H, N-CH₃), 2.53 ppm (s, 6H, N-CH₃)

4-Dicyanomethyliden-3-dimethylamino-2-methylthio-cyclobu-
ten-1-thion 39a



Man versetzt eine Suspension von 260 mg (1 mmol) 38 in 50 ml Methanol mit 140 mg (1 mmol) Methyljodid und kocht bis zum beginnenden Sieden. Es wird heiß filtriert und die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle abgesaugt.

Ausbeute: 35 mg (15% d.Th.) Schmp.: 150 °C (Z)

Analyse: $C_{10}H_9N_3S_2$ (235.3)

Ber.: C 51.04 H 3.85 N 17.86

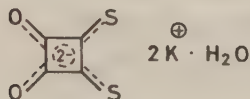
Gef.: C 50.65 H 3.90 N 17.35

IR (KBr): 2925, 2210, 1697, 1557, 1348, 1293, 1182/cm

1H -NMR (CD_3NO_2): δ = 3.45 (s, 6H, N-CH₃),

3.13 ppm (s, 3H, S-CH₃)

Dikalium-1,2-dithioquadrat-mono-hydrat 46



Methode a:

1.3 g (5 mmol) 3,4-Bis(butylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16e werden nach Zugabe von 560 mg (10 mmol) Kaliumhydroxid in 25 ml Ethanol 30 Minuten gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus einer Mischung Ethanol:Wasser=1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 550 mg (46% d.Th.)

Methode b:

2.3 g (10 mmol) QS-dibutylester werden in 20 ml trockenem Ethanol mit 1.5 g (20 mmol) Kaliumhydrogensulfid 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

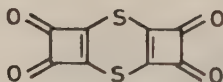
Ausbeute: 2.2 g (92% d.Th.)

IR (KBr): 3500, 3425, 1695, 1618, 1412, 1341, 1326,
1201, 1096, 932, 914/cm

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): δ = 220.4 (C-S), 206.8 ppm (C-O)

UV (H_2O): λ_{max} (lg ϵ) 248 (4.12), 320 (s,4.27),
346 nm (4.38)

1,4-Dithiino [2,3-b : 5,6-b'] bis-cyclobutandion 53a



750 mg (5 mmol) Dichlorocyclobutendion werden in 75 ml Methylendichlorid gelöst. Diese Lösung tropft man unter starkem Rühren langsam in eine Suspension von 950 mg (5 mmol) wasserfreiem Dikalium-1,2-dithioquadrat 46 in Methylendichlorid. Die erhaltene Suspension wird mit 200 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Es resultieren rot-orangefarbene Kristalle, die aus Nitromethan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0.5 g (45% d.Th.) Schmp.: 165 °C (Z)

Analyse: $C_8O_4S_2$ (224.2)

Ber.: C 42.86 S 28.60

Gef.: C 42.64 S 28.34

MS (70 eV): $M^+ = 224$ m/e

IR (KBr): 1751, 1483, 1461, 1157, 1049, 769/cm

^{13}C -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 187.2$ (C-O), 184.1 ppm (C-S)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 47 und 49:

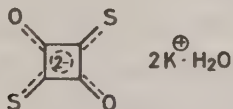
2 mmol des entsprechenden Amids werden mit 430 mg (6 mmol) frisch bereitetem Kaliumhydrogensulfid in trockenem Ethanol 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, zweimal mit je 30 ml Ethanol, dann mit 15 ml Ether gewaschen.

Zur Reinigung werden die Kristalle in 30 ml Ethanol suspendiert, erhitzt und in der Siedehitze tropfenweise Wasser bis zur Lösung hinzugefügt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Aniliniumsalze 47b und 49b:

1 mmol des entsprechenden Kaliumsalzes wird in 0.5 ml Wasser gelöst und eine Lösung von 0.4 g (3 mmol) Aniliniumchlorid in 1 ml Wasser hinzugefügt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Ethanol, dann mit Ether gewaschen. Die Salze sind damit analysenrein.

Dikalium-1,3-dithioquadrat-monohydrat 47a



Eingesetzte Menge: 340 mg (2 mmol) 2,4-Bis(dimethyl-
amino)-1-oxo-cyclobutenylium-3-olat 13a

Ausbeute: 460 mg (95% d.Th.) Schmp.: 280 °C (Z)

Analyse: $K_2C_4H_2O_3S_2$ (240.4)

Ber.: C 19.99 H 0.84 S 26.68

Gef.: C 19.67 H 0.93 S 26.57

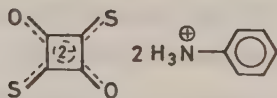
IR (KBr): 3410, 1545, 1264, 1238, 1219, 805, 773/cm

^{13}C -NMR (D_2O): δ = 223.95 (C-S), 205.35 ppm (C-O)

UV (H_2O): λ_{max} (lg ϵ) 230 (3.93), 276 (3.84),

394 nm (4.79)

Dianilinium-1,3-dithioquadratat 47b



Eingesetzte Menge: 240 mg (1 mmol) 47a

Ausbeute: 285 mg (86% d.Th.) Schmp.: 140 °C (Z)

Analyse: $C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$ (332.4)

Ber.: C 57.81 H 4.85 N 8.42 S 19.29

Gef.: C 57.93 H 4.73 N 8.44 S 19.31

IR (KBr): 2830, 2580, 1633, 1552, 1493, 1273, 1229,

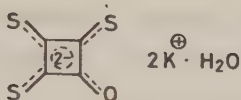
1153, 1120, 804/cm

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 8.16$ (m, verbr., 3H, -NH)

7.02 ppm (m, 5H, arom.)

UV (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) 298 (4.00), 396 nm (4.77)

Dikalium-1,2,3-trithioquadrat-mono-hydrat 49a



Eingesetzte Menge: 370 mg (2 mmol) 2,4-Bis(dimethyl-

amino)-1-oxo-cyclobutenylium-3-thiolat 15a

Ausbeute: 470 mg (92% d.Th.) Schmp.: 260 $^{\circ}\text{C}$ (Z)

Analyse: $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{S}_3$ (256.5)

Ber.: C 18.73 H 0.80 S 37.50

Gef.: C 18.46 H 0.69 S 37.42

IR (KBr): 3490 , 1682 , 1618 , 1383 , 1257 , 1186 , $796/\text{cm}$

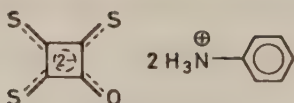
$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 228.42$ (C-S), 225.70 (C-S),

203.31 ppm (C-O)

UV (H_2O): λ_{max} (lg ϵ) 234 (4.11), 254 (s, 3.85), 290 (4.01),

338 (4.14), 406 nm (4.53)

Dianilinium-1,2,3-trithioquadratat 49b



Eingesetzte Menge: 260 mg (1 mmol) 49a

Ausbeute: 60 mg (17% d.Th.) Schmp.: 105 °C (Z)

Analyse: $C_{16}H_{16}N_2OS_3$ (348.5)

Ber.: C 55.14 H 4.63 N 8.03 S 27.60

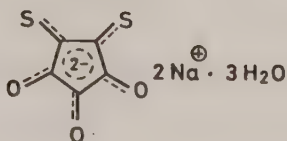
Gef.: C 55.21 H 4.61 N 8.06 S 27.62

IR (KBr): 3020, 2570, 1665, 1592, 1493, 1372, 1254,
1185, 901/cm

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 7.15 (m, 5H, arom.),
6.67 ppm (m, 3H, -NH)

UV (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) 300 (3.87), 340 (3.89),
398 nm (4.60)

Dinatrium-4,5-disulfido-cyclopenten-1,2,3-trion-trihydrat 58



0.2 g (1 mmol) 4,5-Bis(dimethylamino)-4-cyclopenten-1,2,3-trion 56 bzw. 170 mg (1 mmol) Krokonsäuredimethylester 57 werden mit 170 mg (3 mmol) frisch bereitetem Natriumhydrogensulfid in 20 ml Ethanol 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, dreimal mit je 10 ml Ethanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 230 mg (84% d.Th.) Schmp.: 340 °C (Z)

Analyse: $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (272.2)

Ber.: C 22.06 H 2.22

Gef.: C 22.37 H 2.19

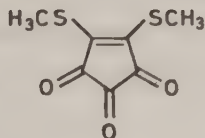
IR (KBr): 3420, 1664, 1563, 1305, 1292, 1115, 940/cm

^{13}C -NMR (D_2O): δ = 204.8 (C-S), 187.5 (C-O),

184.7 ppm (C-O)

UV (H_2O): λ_{max} (lg ϵ) 319 (3.98), 433 (4.22), 473 nm (4.21)

4,5-Dimethylmercapto-4-cyclopenten-1,2,3-trion 59



1.1 g (3.9 mmol) Dinatrium-4,5-disulfido-4-cyclopenten-1,2,3-trion-trihydrat 58 werden in 10 ml Wasser aufgelöst.

Dazu gibt man solange 10 proz. Silbernitratlösung, bis kein Silbersalz mehr ausfällt. Der Niederschlag wird zentrifugiert, zweimal mit je 10 ml Wasser, dann mit 10 ml Ethanol, anschließend mit 10 ml Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Das getrocknete Silbersalz wird sodann in 10 ml Nitromethan suspendiert, mit 1.5 g (10 mmol) Methyljodid versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vom Silberjodid abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen, der ölige Rückstand in Methylendichlorid aufgenommen und durch adsorptive Filtration an 10 g Kieselgel (Woelm, Aktivitätsstufe I) gereinigt. Man erhält tiefrote Kristalle, die aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden können.

Ausbeute: 0.5 g (63% d.Th.) Schmp.: 125 °C

Analyse: $C_7H_6O_3S_2$ (202.3)

Ber.: C 41.57 H 2.99

Gef.: C 41.57 H 2.98

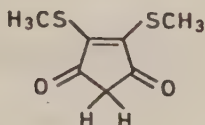
MS (70 eV): $M^+ = 202$ m/e

IR (KBr): 3420, 1751, 1716, 1673, 1403, 1316, 1260,
1243, 870/cm

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.07$ ppm (s, 6H, S- CH_3)

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 292 (3.90), 380 nm (4.26)

4,5-Dimethylmercapto-4-cyclopenten-1,3-dion 60



In eine Lösung von 5.0 g (30 mmol) 2,3-Dichlor-2-cyclopenten-1,4-dion in 150 ml Chloroform leitet man 2.9 g (60 mmol) Methylmercaptan. In diese auf -30°C abgekühlte Lösung gibt man tropfenweise eine Lösung von 6.0 g (60 mmol) Triethylamin in 50 ml Chloroform. Nach beendeter Zugabe und Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase mit 300 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das erhaltene braune Öl wird mit wenigen Tropfen Methanol:Wasser=1:1 versetzt und im Kältebad nach Kristallisation in Form gelber Kristalle ausgefällt, die sich aus Ether umkristallisieren lassen.

Ausbeute: 1.5 g (27% d.Th.) Schmp.: 79°C

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (188.3)

Ber.: C 44.66 H 4.28 S 34.06

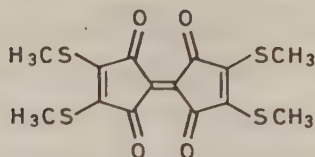
Gef.: C 44.90 H 4.21 S 34.24

MS (70 eV): $\text{M}^+ = 188 \text{ m/e}$

IR (KBr): 2920, 1722, 1683, 1466, 1362, 1231, 1205, 908/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.00$ (s, 2H), 2.78 ppm (s, 6H, S- CH_3)

1,1'-Bi(3,3',4,4'-tetramethylmercapto-2,2',5,5'-tetra-
oxo)-cyclopentenyliden 61



380 mg (2 mmol) 4,5-Dimethylmercapto-4-cyclopenten-1,3-dion 60 werden in 20 ml absolutem Dioxan gelöst, mit 0.6 g (5.5 mmol) Selendioxid versetzt und 90 Minuten unter Rückfluß gekocht. Ausgefallenes Selen wird abfiltriert und die nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen violetten Kristalle an 30 g Kieselgel (Woelm, Aktivitätsstufe I, Säule 1x30 cm) mit Methylenchlorid chromatographiert. Man eluiert eine violette Zone, die analysenreines Produkt enthält. Danach kann man noch eine rote Zone eluieren, die 180 mg (46% d.Th.) 59 enthält.

Ausbeute: 80 mg (21% d.Th) Schmp.: 214 °C

Analyse: $C_{14}H_{12}O_4S_4$ (372.5)

Ber.: C 45.14 H 3.25

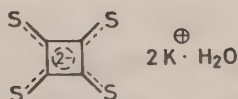
Gef.: C 44.80 H 3.38

MS (70 eV): $M^+ = 372$ m/e

IR (KBr): 2915, 1679, 1449, 1305, 1208, 1013, 753,
603, 543/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.93$ ppm (s, 12H, S- CH_3)
 UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 284 (4.26), 386 (4.20),
 490 nm (4.25)

Dikalium-tetrathioquadratrat-monohydrat 50a



Methode a:

0.3 g (1.5 mmol) 2,4-Bis(dimethylamino)-1-thioxo-cyclobutenylium-3-thiolat 17a und 0.6 g (8.3 mmol) frisch bereitetes Kaliumhydrogensulfid werden in 20 ml absolutem Ethanol 15 Minuten erhitzt. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt, zuerst mit 5 ml Ethanol, dann mit 5 ml Ether gewaschen. Zur Reinigung werden die Kristalle in 10 ml Ethanol suspendiert. In diese zum Sieden erhitzte Suspension tropft man solange heißes Wasser, bis sich alles Salz gelöst hat. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.
 Ausbeute: 0.4 g (98% d.Th.)

Methode b:

1.3 g (5 mmol) 3,4-Bis(butylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16e und 750 mg (10 mmol) frisch bereitetes

Kaliumhydrogensulfid werden in 25 ml Ethanol suspendiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Amid langsam in Lösung geht. Nach etwa 10 Minuten setzt Kristallisation ein, die nach beendeter Reaktion durch Zugabe von 25 ml Ether vervollständigt wird. Die Kristalle werden abgesaugt und wie nach Methode a gereinigt.

Ausbeute: 0.9 g (65% d.Th.) Schmp.:> 350 °C

Analyse: $K_2C_4H_2OS_4$ (272.5)

Ber.: C 17.63 H 0.74 S 47.06

Gef.: C 17.27 H 0.62 S 47.32

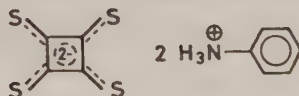
Trocknungsverlust: 6.9% = 1 H_2O (getrocknet bei 200 °C)

IR (KBr): 3470, 1664, 1608, 1239, 1203, 1193, 1168,
760, 750/cm

^{13}C -NMR (D_2O): δ = 229.1 ppm (C-S)

UV (H_2O): $\lambda_{max}(lg \epsilon)$ 226 (3.98), 296 (4.16), 308 (4.19),
388 (4.30), 416 (s,4.35),
430 nm (4.39)

Dianilinium-tetrathioquadrat 50b



270 mg (1 mmol) des Kaliumsalzes 50a werden in 0.5 ml

Wasser gelöst und eine Lösung von 0.4 g (3 mmol) Aniliniumchlorid in 1 ml Wasser hinzugefügt. Die sofort ausfallenden Kristalle werden abgesaugt, zuerst mit 5 ml Ethanol, dann mit 10 ml Ether gewaschen.

Ausbeute: 310 mg (85% d.Th.) Schmp.: 145 °C (Z)

Analyse: $C_{16}H_{16}N_2S_4$ (364.6)

Ber.: C 52.71 H 4.42 N 7.68 S 35.18

Gef.: C 52.56 H 4.32 N 7.79 S 34.72

IR (KBr): 3015, 1600, 1567, 1554, 1489, 1225, 1198,
757, 744, 732/cm

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 7.33 ppm (mc)

UV (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) 302 (4.29), 404 (4.35), 434 (4.39),
445 (4.40), 450 nm (4.40)

1,2,3,4-Tetrahydrazono-cyclobutane 67, 68, 69

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Methode a:

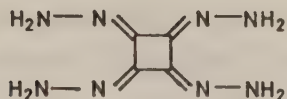
2.7 g (10 mmol) Kalium-tetrathioquadrat 50a werden in 5 ml des entsprechenden Hydrazins kurz aufgekocht. Die Lösung siedet dann ohne Energiezufuhr allein weiter. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, wird auf 100 ml Wasser gegossen und die ausgefallenen Kristalle abgesaugt.

Methode b:

2.6 g (10 mmol) 3,4-Bis(butylamino)-cyclobuten-1,2-dithion 16e werden wie bei Methode a beschrieben umgesetzt.

Bei dieser Methode ist die Reaktion allerdings nicht so heftig wie bei der Umsetzung von 50a.

1,2,3,4-Tetrahydrazono-cyclobutan 67



Eingesetzte Menge: 5 ml Hydrazinhydrat

Ausbeute: 150 mg (9% d.Th.) nach Methode a

800 mg (48% d.Th.) nach Methode b

Schmp.: 241 °C (Z) (DMF:H₂O=1:1)

Analyse: C₄H₈N₈ (168.2)

Ber.: C 28.57 H 4.80 N 66.63

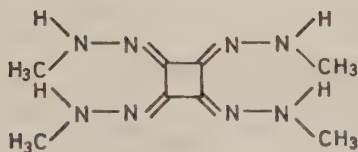
Gef.: C 28.57 H 4.84 N 66.22

MS (70 eV): M⁺ = 168 m/e

IR (KBr): 3390, 3350, 1564, 1376, 987, 635/cm

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7.08 ppm (m, verbr., -NH)

1,2,3,4-Tetra(methylhydrazono)-cyclobutan 68



Eingesetzte Meng: 5 ml Methylhydrazin

Ausbeute: 220 mg (10% d.Th.) nach Methode a

1.4 g (62% d.Th.) nach Methode b

Schmp.: 151 °C (Petrolether)

Analyse: $C_8H_{16}N_8$ (224.3)

Ber.: C 42.84 H 7.19 N 49.96

Gef.: C 42.93 H 7.14 N 49.89

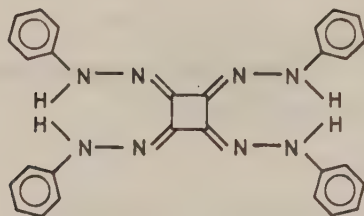
MS (70 eV): $M^+ = 224$ m/e

IR (KBr): 3285, 2930, 1558, 1495, 1442, 1413, 1231,
1185, 1072, 938/cm

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.4$ (m, verbr., 4H, -NH),
3.12 ppm (s, 12H, N- CH_3)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 140.3, 38.2$ ppm

1,2,3,4-Tetra(phenylhydrazono)-cyclobutan 69



Eingesetzte Menge: 5 ml Phenylhydrazin

Ausbeute: 0.5 g (11% d.Th.) nach Methode a

2.2 g (47% d.Th.) nach Methode b

Schmp.: 225 °C (Z) (DMSO)

Analyse: C₂₈H₂₄N₈ (472.6)

Ber.: C 71.17 H 5.12 N 23.71

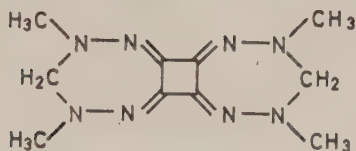
Gef.: C 71.09 H 5.21 N 23.63

MS (70 eV): M⁺ = 472 m/e

IR (KBr): 3480, 3065, 1602, 1557, 1528, 1495, 1313,
1265, 1200, 1056/cm

Ein ¹H-NMR-Spektrum konnte infolge der Schwerlöslichkeit
der Verbindung in gängigen Lösungsmitteln nicht aufgenommen
werden.

Cyclobuta [1,2-c : 3,4-c'] bi(1,2,4,5-tetraaza-2,4-dimethyl)-cycloheptadien 71



2.2 g (10 mmol) 1,2,3,4-Tetra(methylhydrazono)-cyclobutan 68 werden in 10 ml 30 proz. Formaldehydlösung bis zur Kristallabscheidung gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden mit Ethanol, dann mit Ether gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.0 g (80% d.Th.). Schmp.: 170 °C (Z)

Analyse: C₁₀H₁₆N₈ (248.3)

Ber.: C 48.37 H 6.49 N 45.13

Gef.: C 47.97 H 6.51 N 45.54

MS (70 eV): M⁺ = 248 m/e

IR (KBr): 2970, 2890, 1550, 1263, 1113, 1071, 958,
862, 785/cm

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.25 (s, 4H, -CH₂-),
3.22 ppm (s, 12H, N-CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.8 , 81.9, 45.5 ppm

Literaturverzeichnis

- 1) R.W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Häuser
Chem. Ber. 104, 873 (1971)
- 2) N. Morita, T. Asao und Y. Kitahara, Chem. Lett. 1, 927(1972)
- 3) R.J. Cole, J.W. Kirksey, H.G. Cutler, B.L. Doupnik und
J.C. Peckham, Science, 179, 1324 (1973)
- 4) J.A. Landsden, U.S. NTIS, PB Rep. 1973 No. 242339
- 5) J.A. Landsden, R.J. Clarkson, W.C. Neely, R. Cole und
J.W. Kirksey, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 57(6), 1392(1974)
- 6) J.P. Springer, J. Clardy, R.J. Cole, J.W. Kirksey, R. M.
Carlson und J.L. Isidor, J. Amer. chem. Soc. 96, 2267(1974)
- 7) L. Gmelin, Ann. Phys. 4, 31 (1825)
- 8) R. West, H.Y. Niu, D.L. Powell und M.V. Evans, J. Amer.
chem. Soc. 82, 6204 (1960)
- Zusammenfassung:
R. West und J. Niu in J.P. Snyder, Nonbenzenoid Aromatics,
Academic Press, New York 1969
- 9) R. West und D.L. Powell, J. Amer. chem. Soc. 85, 2577(1963)
- 10) M. Ito und R. West, J. Amer. chem. Soc. 85, 2580 (1963)
- 11) A. Joannis, Compt. Rend. Acad. Sci. 116, 1518 (1893)
158, 874 (1914)
- 12) T.G. Pearson, Nature 131, 166 (1933)
- 13) L. Hackspill und L.A. van Alten, Compt. Rend. Acad. Sci.
206, 818 (1938)
- 14) D. Eggerding und R. West, J. Amer. chem. Soc. 97,207 (1975)
98,364(1976)
sowie J. Org. Chem. 41, 3904 (1976)

- 15) S. Cohen, J.R. Lacher und J.D. Park, J. Amer. chem. Soc. 81, 3480 (1959)
- 16) K. Yamada, M. Mizuno und Y. Hirata, Bull. Chem. Soc. Japan 31, 543 (1958)
- 17) S. Hünig und H. Pütter, Angew. Chem. 85, 143 (1973)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 149 (1973)
- 18) G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, Synthesis 1974, 578
- 19) s.z.B. J.W. Scheeren, P.H.J. Ooms und R.J.F. Nivard,
Synthesis 1973, 149 und dort zitiertes Schrifttum
vgl. auch P.M. Weintraub, Int. J. Sulfur Chem. 8, 321(1973)
- 20) G. Maahs und P. Hegenberg, Angew. Chem. 78, 927 (1966)
- 21) S.G. Cohen und S. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 88, 1533(1966)
- 22) J. Gauger und G. Manecke, Tetrahedron Lett. 1967, 3509;
Chem. Ber. 103, 2996 (1970); Chem. Ber. 103, 3553 (1970);
Tetrahedron Lett. 1968, 1339
- 23) H.E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. 80, 541(1968)
- 24) H.J. Roth und H. Sporleder, Arch. Pharm. (Weinheim)
303, 895 (1970)
- 25) R. Schmiedel, Privatmitteilung
- 26) vgl.z.B. H.E. Simmons, D.C. Blomstrom und R.D. Vest,
J. Amer. chem Soc. 84, 4782 (1962)
- 27) a) C.L. Levesque, U.S. Patents 2,525,075 und
2,525,416 (1950)
b) vgl. auch H.L. Klöpping und G.J.M. van der Kerk,
Rec. Trav. Chim. 70, 917 (1951)
c) B. Persson und J. Sandström, Acta Chem. Scand. 18,
1059 (1964)

- 27) d) B.J. Haske, M.E. Matthews, J.A. Coukling und
H.P. Perzanowski, J. Org. Chem. 32, 1581 (1967)
e) H. Hoppe und K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim)
308, 526 (1975)
- 28) W. Kusters und P. de Mayo, J. Amer. chem. Soc. 96,
3502 (1974)
- 29) vgl. z.B. W. Kusters und P. de Mayo, J. Amer. chem Soc.
95, 2383 (1973)
- 30) K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. 107, 3121 (1974)
Th. Kissel, R. Matusch und K. Hartke, Z. Chem. 16,
318 (1976) und dort zitiertes Schrifttum, vgl. auch ²⁷⁾
- 31) K. Wittel, A. Haas und H. Bock, Chem. Ber. 105,
3865 (1972)
- 32) F.G. Baglin und C.B. Rose, Spectrochim. Acta, Teil A
26, 2293 (1970)
- 33) H.J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. 106,
177 (1973)
- 34) D. Eggerding und R. West, J. Org. Chem. 41, 3904 (1976)
und dort zitiertes Schrifttum, vgl. auch
D. Coucouvanis, F.J. Hollander, R. West und D. Egger-
ding, J. Amer. chem. Soc. 96, 3006 (1974)
- 35) a) R. Mayer, E. Schinke, P. Rosmus und S. Scheithauer,
J. Prakt. Chem. 312, 767 (1970)
b) P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, Liebigs Ann. Chem.
1974, 671
c) K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. 107, 3121 (1974)
d) vgl. auch ³⁰⁾

- 35) e) H.V. Gründler und E. Steger, Z. Chem. 12, 304 (1972)
f) P. Vinkler, K. Thimm und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. 1976, 2090
g) D. Coucouvanis, D.G. Holah und F.J. Hollander, Inorg. Chem. 14, 2657 (1975)
- 36) R. Mayer, Morgenstern und J. Fabian, Angew. Chem. 76, 157 (1964)
D. Paquer, Int. J. Sulfur Chem. B, 7, 269 (1972)
- 37) B. Persson und J. Sandström, Acta Chem. Scand. 18, 1059 (1964)
- 38) R. Sutrisno, Privatmitteilung
- 39) M. Neuenschwander und A. Niederhauser, Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970)
- 40) R. Schmiedel, Privatmitteilung
- 41) G. Seitz und H. Morck, Chimia 26, 368 (1972)
- 42) R.W. Alder, Chem. Ind. (London) 1973, 983
- 43) R. Schmiedel, Privatmitteilung
- 44) D. Lloyd, Angew. Chem. 88, 495 (1976)
- 45) T. Yamazaki und T. Takizawa, Tetrahedron 28, 4675 (1972)
- 46) zusammenfassend referiert bei
E. Neuse und B. Green, Liebigs Ann. Chem. 1973, 619 und 633
- 47) A.H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek und H. Dietschmann, Angew. Chem. 84, 110 (1972)
- 48) T. Yamazaki, T. Oohama, T. Doinchi und T. Takizawa, Chem. Pharm. Bull. 20, 238 (1972)
- 49) G. Seitz und W. Klein, Arch. Pharm. (Weinheim) 305, 683 (1972)

- 50) W.M. Macintyre und M.S. Werkema, J. Chem. Phys. 40,
3563 (1964) und dort zitiertes Schrifttum
- 51) R. Allmann, Structural Chemistry of Hydrazo, Azo and
Azoxy Compounds in S. Patai, The Chemistry of Func-
tional Groups, S. 28, Interscience Publ., London 1975
- 52) a) N. Trinajstić, Tetrahedron Letters 12, 1529 (1968)
b) S.C. Abrahams, Quart. Rev. (London) 10, 407 (1956)
vgl. auch A. Julg, M. Bonnet und Y. Ozias,
Theor. Chim. Acta 17, 49 (1970)

Lebenslauf

Am 9. August 1947 wurde ich als erstes Kind des Amtskassenleiters Georg Mann und seiner Ehefrau Eleonore in Dortmund-Hörde geboren.

Nach der Volksschulzeit von 1954 bis 1958 in Dortmund-Höchst und Holzen besuchte ich das Friedrich Bährens-Gymnasium in Schwerte und legte dort am 3. Juli 1967 die Reifeprüfung ab.

Vom 1. Oktober 1967 bis 30. September 1969 war ich als Praktikant in der Bären-Apotheke in Dortmund tätig.

Die Pharmazeutische Vorprüfung bestand ich am 2. September 1969 vor dem Prüfungsausschuß in Arnsberg.

Im Wintersemester 1969/70 begann ich das Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität in Marburg, das ich am 13. Oktober 1972 mit der Pharmazeutischen Staatsprüfung abschloß. Die Approbation als Apotheker erhielt ich am 1. Dezember 1972 vom Hessischen Sozialminister.

Seit Juli 1972 bin ich Doktorand bei Herrn Prof. Dr. G. Seitz, zunächst am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie in Marburg, ab 1. November 1972 am Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule in Hannover. Zuerst war ich Wissenschaftlicher Angestellter, seit dem 17. Mai 1974 Wissenschaftlicher Assistent.

Am 1. Januar 1977 begann ich an den Städtischen Kliniken Dortmund als Krankenhausapotheker.

Am 21. Juli 1973 heiratete ich die Pharmazeutisch technische Assistentin Marianne Scheve. Wir haben einen Sohn.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Berndt, Böhme, Dehnicke, Ebel, Eger, Hartke, Kating, Köbrich, List, Nultsch, Otto, Schiff, Schmitz, Seitz, Siess, Stuke, Uffmann, Unterhalt, Walcher, Willuhn, Winterfeld.

